Untersuchungen an Oxalaten

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Carl Friedrich Linström

aus Bergen auf Rügen.

Kallmünz

Buchdruckerei von Michael Laßleben

1930

Dekan: Univ.-Prof. Dr. Rudolf Reiger.
Referent: Privatdozent Dr. R. Scholder.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Tag der mündlichen Prüfung: 13. 6. 29.

Meinen Eltern in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548605_0002

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Allgemeines 1

I. Teil.

Über die Hydrate des Blei- und Manganoxalats und den teilweisen Ersatz der Oxalsäure durch andere Säurereste (CNS', NO_2', S_2O_3'').

A. Über die Hydrate des Blei- und Manganoxalats 4

B. Über ein wasserfreies Kaliumzinkoxalat 6

C. Über Verbindungen mit komplexen Oxalato-Nitrito, -Rhodanato, -thiosulfato Anionen vom Cobalt, Mangan und Zink 7
Allgemeine Eigenschaften der neu dargestellten Verbindungen . . 9
Diskussion der Strukturformeln 9

Experimenteller Teil.

I. $PbC_2O_4 + 2H_2O$ 11
II. $MnC_2O_4 + 2H_2O$ 11
III. $MnC_2O_4 + 3H_2O$ 12
IV. $K_2C_2O_4 \cdot ZnC_2O_4$ 12
V. $MnC_2O_4 \cdot 2KNO_2 + H_2O$ 12
VI. $CoC_2O_4 \cdot K_2S_2O_3$ 13
VII. $MnC_2O_4 \cdot K_2S_2O_3 + H_2O$ 14
VIII. $2\ MnC_2O_4 \cdot K_2C_2O_4 \cdot 2KCNS$ 15
IX. $2\ ZnC_2O_4 \cdot K_2C_2O_4 \cdot KCNS + 6\,H_2O$ 16
X. $2\ ZnC_2O_4 \cdot K_2C_2O_4 \cdot KNO_2 + 6\,H_2O$ 17

II. Teil.

Bestimmung der Löslichkeit der Manganoxalathydrate und ihres Leitvermögens bei verschiedenen Konzentrationen 19
Bestimmung der Löslichkeit des Di-Hydrats 20
Bestimmung der Löslichkeit des Tri-Hydrats 20
Zusammenstellung der gemessenen Werte beim $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$. 21
Zusammenstellung der gemessenen Werte beim $MnC_2O_4 \cdot 3H_2O$. 21

Seite

III. Teil.

Leitfähigkeitsmessungen an den bei 18,00° gesättigten Lösungen der Oxalate zweiwertiger Metalle bei höheren Temperaturen 24

Diskussion der Fehlerquellen:

Temperaturmessung 25
Ausdehnung des Leitfähigkeitsgefäßes 26
Volumenausdehnung der Lösung 26
Konzentrationsbestimmung 26
Widerstandsbestimmung 26
Wasserkorrektur bei verschiedenen Temperaturen 26

IV. Teil.

Über die Oxydation der Oxalate der Alkalien und der zweiwertigen Metalle durch Bakterien 33
Zersetzung der Oxalsäure im Licht 33
Zersetzung der Oxalsäure und der Oxalate durch Mikroorganismen 34
Bildung von Oxalsäure durch Mikroorganismen aus organischer Substanz 37
Enzymatische Spaltung der Oxalsäure 37
Oxydation durch anorganische Katalysatoren im Dunkeln . . . 38
Eigene Versuchsergebnisse über die Zersetzung von Oxalaten durch Bakterien 39

A. Zersetzung von Alkalioxalatlösungen 39

Reaktionsverlauf 46
Versuche zur Konservierung von $^1/_{100}$-n. Natriumoxalatlösungen 48

B. Zersetzung schwerlöslicher Oxalate 49

Analytisches 53

Allgemeines.

Nach der klassischen Theorie von A. Werner unterscheiden wir heute bei den anorganischen Verbindungen grundsätzlich zwischen zwei Gruppen, nämlich den binären Verbindungen oder den Verbindungen erster Ordnung und den Verbindungen höherer Ordnung. Die Werner's che Theorie bildet daher stets die Grundlage für jede Diskussion über die Konstitution anorganischer Verbindungen. Bei den Verbindungen erster Ordnung ist die rein chemische Betrachtungsweise allerdings außerordentlich einfach, ihre Konstitution ist durch die vorliegende Hauptvalenzbindung gegeben. Die weiteren Fragen in dieser Richtung sind physikalisch-chemischer Natur, sofern es sich darum handelt, über die Hauptvalenzbindung Näheres auszusagen, vor allem, ob die Bindungsart homöopolar oder heteropolar ist.

Unterden Verbindungen höherer Ordnung finden wir eine ganze Reihe, die man als klassische Komplexsalze ansprechen könnte, da an ihnen das ganze System der Wernerschen Koordinationslehre entwikkelt wurde. Die Bindungsverhältnisse sind bei diesen Verbindungen, zu denen vor allem die große Zahl der Komplexverbindungen des dreiwertigen Kobalts gehört, zumeist sehr übersichtlich und eindeutig. Als klassische Komplexverbindungen in diesem Sinne bezeichne ich z. B. das Hexamminkobaltichlorid einerseits und das Kaliumkobalticyanid $K_3Co(CN)_6$ andererseits, sowie die sämtlichen Verbindungen, die zwischen diesen beiden Grenztypen möglich sind.

Dagegen kennen wir eine große Anzahl normaler und scheinbar einfach gebauter Metallsalze, die z. B. nur noch Kristallwasser enthalten. Hier ist es in vielen Fällen nicht möglich, einwandfreie Aussagen über die Konstitution zu machen, die durch klare Experimente vollkommen sicher begründet sind.

Noch eine zweite Gruppe anorganischer Verbindungen macht in dieser Beziehung der Theorie Schwierigkeiten. Ich denke dabei an die große Zahl der wasserlöslichen Doppelsalze, die in ihrer wässrigen Lösung vollkommen in ihre Komponenten zerfallen sind. Eine Reihe von neueren Untersuchungen zeigten, daß auch scheinbar einfach gebaute Verbindungen höherer Ordnung, d. h. vorzugsweise Hydrate scheinbar normaler Metallsalze, recht kompliziert gebaut sein können.

In neuester Zeit hat Ephraim[1] auf optischem Wege nachgewiesen, daß das Präsodymsulfat selbstkomplex gebaut ist. Ferner konn-

1. B. 61. (1928) 74.

ten R. Scholder, E. Gadenne und H. Niemann[2] nachweisen, daß bei den Oxalaten zweiwertiger Schwermetalle ebenfalls Selbstkomplexbildung vorliegt. Außerdem verweise ich auf die ausführliche Arbeit von H. Meerwein,[3] der das Verhalten konzentrierter Zinkchloridlösungen nur dadurch erklären kann, daß er die Bildung einer Anhydrosäure annimmt.

Bei diesen Betrachtungen über die Konstitution anorganischer Verbindungen muß auch darauf aufmerksam gemacht werden, daß die Isolierung einer kristallisierten Verbindung nicht ohne weiteres Auskunft über die Art der in wässriger Lösung gebildeten Ionen gibt. Als Beispiel möchte ich wiederum das Zinkchlorid anführen, das im Kristall zwar 6 Mol H_2O auf 1 Molekül $ZnCl_2$ enthält, das in Lösung aber die erwähnte Anhydrosäure bildet. Weiterhin muß man dabei bedenken, daß die Bildung der Anhydrosäure konzentrationsabhängig ist, beim Verdünnen zerfällt sie und geht unter Wassereinlagerung in das hydratisierte Salz über. Meerwein formuliert das folgendermassen:

$$\left[\begin{matrix} Cl_2 \\ Zn\,(OH)_2 \end{matrix}\right] H_2 \qquad \left[\begin{matrix} Cl_2 \\ Zn\,(OH)_2 \\ (OH_2)_2 \end{matrix}\right] H_2 \qquad \left[Zn\,(OH_2)_4\right] Cl_2$$

Eine Bestätigung dieser Ansichten auf optischem Wege gibt E. Lederle (Dissertation Erlangen 1928), der die Absorption alkoholischer Lösungen von Cadmiumjodid gemessen hat.

Die vorliegende Arbeit setzt die von R. Scholder[4] begonnene Untersuchung über die Oxalate zweiwertiger Schwermatalle fort. Es wird zunächst ein hydratisiertes Bleioxolat beschrieben, das bis jetzt in der Literatur unbekannt war. Außerdem werden die Angaben von N. H. Chamberlain, J. Hume und Br. Topley[5] über die Hydrate des Manganoxalats nachgeprüft, die im Gegensatz zu K. P. Chatterjee und N. R. Dhar[6] die Existenz von zwei Hydraten beobachtet haben.

Da die Doppeloxalate zweiwertiger Metalle bei der Frage nach der Konstitution der einfachen Metalloxalate zweifellos berücksichtigt werden müssen, stellte ich Versuche in der Richtung an, ob in diesen Doppeloxalaten das Oxalation auch durch andere Ionen teilweise ersetzt werden könnte, wie es R. Scholder[7] mit dem

2. B. 60. (1927) 1489.
3. Ann. 455. (1927) 227.
4. loc. cit.
5. Journ. Chem. Soc. 1927. 45.
6. Journ. of Phys. Chem. 28. (1924) 1009.
7. loc. cit.

Formiato- und Hypophosphitorest gelungen ist. Es gelang mir, den Thiosulfato-, Nitrito- und Rhodanatorest einzuführen.

Neben diesen rein präparativen Arbeiten zur Konstitutionsaufklärung der einfachen Oxalate wurde auch auf physiko-chemischem Wege — durch Bestimmung der Leitfähigkeit der Oxalatlösungen bei verschiedenen Konzentrationen — versucht, einen Aufschluß über ihre Konstitution zu gewinnen. Diese Ergebnisse sind im II. Teil meiner Arbeit beschrieben. Im III. Teil sind die Versuchsergebnisse, die besonders hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit interessant sind, theoretisch ausgewertet.

I. Teil.

Ueber die Hydrate des Blei- und Manganoxalats und den teilweisen Ersatz der Oxalsäure durch andere Säurereste.

(CNS', NO_2', S_2O_3'')

A) Ueber die Hydrate des Blei- und Manganoxalats.

Die schwerlöslichen Metallsalze sind in den meisten Fällen wasserfrei, es muß daher auffallen, daß die an sich recht schwer löslichen Oxalate der zweiwertigen Metalle, mit Ausnahme von Blei- und Quecksilberoxalat, Hydrate bilden. Schon dieses eigentümliche Verhalten deutet darauf hin, daß ihre Konstitution nicht der denkbar einfachsten Möglichkeit entspricht. Bis jetzt wurde das Bleioxalat nur als wasserfrei beschrieben. Außerdem zeichnet es sich durch eine ganz besonders große Schwerlöslichkeit aus, denn nach Böttcher[8] lösen sich nur 2 mg/l. Meine Untersuchung, ob nicht doch ein Hydrat existierte, ergab, daß man bei 0° ein Dihydrat erhält, also $PbC_2O_4 + 2H_2O$, das allerdings wenig beständig ist und sein Kristallwasser schon bei gewöhnlicher Temperatur verliert. Immerhin ist gerade beim Bleioxalat, dessen Löslichkeit in der Größenordnung des Bariumsulfats liegt, die Darstellung eines Hydrates besonders bemerkenswert. Die Verbindung $PbC_2O_4 + 2H_2O$ kristallisiert in derben, wohlausgebildeten Prismen.

Zu den zweiwertigen Metallen, die mehrere Hydrate ihrer oxalsauren Salze bilden, gehört neben dem Barium und Cobalt auch das Mangan. Das Cobaltoxalat besitzt zwei Hydrate, von denen das Di-Hydrat in der Siedehitze aus Cobaltsulfat und Ammonoxalat hergestellt wird. Das Tetra-Hydrat, das von Ephraim[9] untersucht wurde, entsteht in der Kälte aus denselben Ausgangsmaterialien.

Das Bariumoxalat wurde in Bezug auf seine Hydrate noch einmal eingehend von R. Scholder[10] bearbeitet, der auch die Löslichkeit der verschiedenen Hydrate auf rein analytischem Wege bestimmte, und dabei die folgenden Werte fand:

$$BaC_2O_4 \cdot 0{,}5H_2O = 116{,}5 \text{ mg/l}$$
$$3{,}5H_2O = 112{,}9 \text{ mg/l}$$
$$7H_2O = 88{,}0 \text{ mg/l}$$

8. Z. f. phys. Chem. 46 (1903) 604.
9. B. 42. III. (1909) 3854.
10. loc. cit.

Es ist bemerkenswert, daß das Oxalat mit 0,5 H_2O am leichtesten löslich ist. Dieses Verhalten steht ganz im Gegensatz zu den beobachteten Löslichkeitserscheinungen bei verschiedenen Hydraten irgend eines Salzes. Ich möchte dabei an das Natriumsulfat erinnern, das als Deka-Hydrat ebenfalls löslicher ist als die anderen Hydrate. Analog verhält sich auch das Manganoxalat, das von mir genauer untersucht wurde, da ich die Verdünnungskurven (vgl. R. Schol-der) der beiden Hydrate aufnehmen wollte. Ihre Existenz ($MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ und $MnC_2O_4 \cdot 3H_2O$) ist lange umstritten gewesen. Den ersten wirklichen Nachweis lieferten O. Hauser und F. Wirth.[11] Sie stellten ein weißes, oktaedrisch kristallisierendes Di-Hydrat in der Hitze her, in der Kälte fanden sie ein Tri-Hydrat, das rosa gefärbt ist und in Prismen kristallisiert. K. P. Chatterjee und N. R. Dhar[12] stellen dann die Existenz des Tri-Hydrats in Abrede. Nach ihrer Meinung gibt es nur das Di-Hydrat. In neuester Zeit werden die Angaben von Hauser und Wirth durch Chamberlain, J. Hume und Br. Topley[13] bestätigt. Außerdem nehmen sie die Löslichkeitskurven der beiden Hydrate auf und finden, daß bis zu einer Temperatur von 30° das Tri-Hydrat etwa doppelt so löslich ist wie das Di-Hydrat. Nach ihrer Ansicht ist das Tri-Hydrat, das sie aus Mangansulfat und überschüssiger Oxalsäure erhalten, die unbeständige Form, die nach ihrer Meinung in dem Temperaturintervall zwischen 0—100° stets in die stabile Form, das Di-Hydrat übergeht. Nach ihren Berechnungen müßte das Tri-Hydrat erst unterhalb einer Temperatur von —46° beständig sein. Daß es überhaupt möglich ist, das Tri-Hydrat zu erhalten, führen sie auf eine Induktionsperiode zurück. Ist diese überschritten, so beschleunigt sich die Di-Hydratbildung enorm. Die Löslichkeit des Di-Hydrates bestimmen sie bei 25 Grad zu 0,3080 g/l berechnet auf wasserfreies Salz, analog ergibt sich die für das Tri-Hydrat zu 0,6690 g/l.

Ich selbst konnte das Bestehen der beiden Formen bestätigen. Beide stellte ich aus Manganchlorid und Ammonoxalat her, das Tri-Hydrat aus Lösungen, die auf 0° abgekühlt waren, das Di-Hydrat dagegen bildete sich vollkommen rein in der Siedehitze. Die Umwandlung des Tri-Hydrats in das Di-Hydrat konnte ich ebenfalls feststellen, sodaß auch nach meiner Ansicht, wie schon Hauser und Wirth behaupten, sich diese beiden Verbindungen im Zustand der Monotropie befinden. Bei 18° war eine gesättigte Lösung des Tri-Hydrats, die außerdem das Salz noch als festen Bodenkörper enthielt, 5 Tage lang beständig, jedenfalls konnte ich weder durch

11. J. pr. (2) 79, 362.
12. loc. cit.
13. loc. cit.

Aenderung der Leitfähigkeit noch durch Analyse des Bodenkörpers und der Lösung eine Umwandlung feststellen, die ja gleichzeitig eine Konzentrationsverminderung in der Lösung bedingt hätte. Dann erfolgte der Umsatz aber in wenigen Stunden, der Bodenkörper enthielt fast das reine Di-Hydrat und aus der Lösung kristallisierte das überschüssige Salz aus (s. Experimenteller Teil).

Außerdem konnte ich das Di-Hydrat bei 153—158° im Cumolbad unter Evakuieren entwässern. Wurde das Salz dann eine halbe Stunde am Rückfluß gekocht, so hatte sich das Di-Hydrat zurückgebildet.

Die Löslichkeit bei 18° bestimmte ich für
das Di-Hydrat zu 0,2703 g/l ber. für das wasserfreie Salz und für das Tri-Hydrat zu 0,5363 g/l ber. für das wasserfreie Salz.

Die analogen Zahlen, die man aus den Löslichkeitskurven von Chamberlain und seinen Mitarbeitern extrapolieren kann, sind 0,2760 g und 0,550 g. Beide Werte sind etwas höher. Da die Verfasser keine Angaben über die verwendeten Meßgeräte machen und außerdem keine Kontrolle der Sättigung an der Bestimmung der Leitfähigkeit haben, halte ich meine Werte, die mit geeichten Meßgeräten ausgeführt wurden, für die richtigeren.

B) Ueber ein wasserfreies Kaliumzinkoxalat.

Die Doppeloxalate der zweiwertigen Metalle entsprechen, abgesehen von denen der Erdalkalien, über die R. Scholder berichtet hat, der allgemeinen Formel $\overset{II}{Me}(C_2O_4)_2\overset{I}{Me}$, und enthalten, mit Ausnahme der Berylliumverbindung, ein oder mehrere Moleküle Kristallwasser. Da außerdem diese Kristallwasser bei den Doppeloxalaten wie auch bei den einfachen Oxalaten außerordentlich fest gebunden sind, sodaß diese Verbindungen normalerweise ihr Wasser erst bei Temperaturen über 150° abgeben, so ist nicht mit Sicherheit zu entscheiden, ob diese Wassermoleküle nicht mit zum komplexen Anion gehören. Schon R. Scholder hatte gefunden, daß die dem Doppeloxalat analogen Verbindungen $CoC_2O_4 \cdot 2HCOOH$ und $ZnC_2O_4 \cdot 2HCOOH$ wasserfrei sind. Ich konnte ebenfalls beim Zink, das wasserfreie Doppeloxalat $Zn(C_2O_4)_2K_2$ isolieren, das man durch Kochen einer Aufschlämmung von Zinkoxalat in hochkonzentrierter Kaliumrhodanidlösung darstellen kann.

Das wasserfreie Salz kristallisiert in langen, dünnen prismenähnlichen Kristallen, während das wasserhaltige Salz $Zn(C_2O_4)_2K_2 \cdot 4H_2O$ in kleinen, durchsichtigen Tafeln kristallisiert.[14]

Ich erhielt das wasserfreie Salz bei dem Versuch ein wasserfreies Rhodanato-Oxalat darzustellen (s. Experimenteller Teil). Für die neu dargestellte Verbindung ist die Koordinationszahl 4 außer

14. Rammelsberg, Pogg. Ann. 93 (1854) 177.

Frage gestellt. Da mir außerdem die Darstellung einer wasserfreien Verbindung, bei der ein Oxalsäurerest durch einen Thiosulfatorest ersetzt ist, gelungen ist, so kann nunmehr aus der Existenz der wasserfreien Verbindungen

$$Zn(C_2O_4)_2K_2, \quad \left[\begin{matrix}C_2O_4\\ Zn(HCOO)_2\end{matrix}\right]K_2 \text{ und}$$

$$\left[\begin{matrix}C_2O_4\\ Co(HCOO)_2\end{matrix}\right]K_2 \text{ und } \left[\begin{matrix}C_2O_4\\ Co\ S_2O_3\end{matrix}\right]K_2$$

mit Sicherheit geschlossen werden, daß auch bei den wasserhaltigen Doppeloxalaten die Wassermoleküle nicht zum komplexen Anion gehören, sondern als sogenannte Exaquomoleküle zu bezeichnen sind.

C) Ueber Verbindungen mit komplexen Oxalato-Nitrito, -Rhodanato, - Thiosulfato Anionen vom Cobalt, Mangan und Zink.

Wie ich schon erwähnte, entsprechen die Oxalatoverbindungen der zweiwertigen Metalle, abgesehen von denen der Erdalkalien, der allgemeinen Formel $\overset{II}{Me}(C_2O^4)_2\overset{I}{Me}_2$. Wenn man daher die einfachen Oxalate als Selbstkomplexe betrachten will, so liegt es außerordentlich nahe, in Analogie zu diesen Alkalioxalatoverbindungen anzunehmen, daß die Oxalate selbst der allgemeinen Formel: $\overset{II}{Me}(C_2O_4)_2\overset{II}{Me}$ entsprechen. Nach den Untersuchungen von R. Scholder und Mitarbeitern ist es in einzelnen Fällen gelungen, den Oxalatorest durch den Formiato- und Hypophitorest zu ersetzen. Vielfach ergaben sich Verbindungen, wie z. B.

$$Co\left[\begin{matrix}C_2O_4\\ (HCOO)_2\end{matrix}\right](NH_4)_2 + H_2O,$$

deren Konstitution völlig durchsichtig ist. Statt des Oxalatorestes besetzten die beiden Formiatoreste die freigewordenen Koordinationsstellen. Es wurden aber auch Verbindungen beobachtet, die außerordentlich kompliziert zusammengesetzt sind, sodaß es sehr schwierig ist, genauere Angaben über ihre Konstitution zu machen. Als Beispiel führe ich das komplexe Salz $ZnC_2O_4 \cdot 3KH_2PO_2 + 2H_2O$ an. Bei dieser Verbindung muß man wohl ein mehrkerniges komplexes Anion annehmen.

Ich stellte nun weitere Versuche an, ob es möglich ist, den Oxalatorest, abgesehen vom Formiat und Hypophosphit, auch durch

andere Anionen zu ersetzen. Tatsächlich gelang es, den Nitritio-, Rhodanato- und Thiosulfatorest einzuführen. Von den dargestellten Körpern folgen

Verbindung V: $\left[Mn \begin{matrix} C_2O_4 \\ (NO_2)_2 \end{matrix}\right] K_2 \cdot H_2O$

VI: $\left[Co \begin{matrix} C_2O_4 \\ S_2O_3 \end{matrix}\right] K_2$ und VII: $\left[Mn \begin{matrix} C_2O_4 \\ S_2O_3 \end{matrix}\right] K_2 \cdot H_2O$

dem allgemeinen Typus der Oxalatoverbindungen. Besondere Beachtung verdient Verbindung VI, weil sie vollkommen wasserfrei ist.

Der Thiosulfatorest kann koordinativ ein- oder zweiwertig sein. Auf Grund eines zuverlässigen Analogieschlusses besetzt er bei der Verbindung $CoC_2O_4 \cdot K_2S_2O_3$ zwei Koordinationsstellen, während er in der Verbindung $\left[Ag \begin{matrix} (CNS)_2 \\ (S_2O_3)_4 \end{matrix}\right] (NH_4)_9$ nur eine besetzt haben muß, da das Silber sonst die unwahrscheinliche Koordinationszahl 10 haben müßte. Da in vorliegendem Fall der Thiosulfatrest den Oxalatrest vertritt, der fast ohne Ausnahme 2 Koordinationsstellen besetzt, und diese Verbindung (VI) kein Kristallwasser enthält, können wir dem Thiosulfatrest eindeutig 2 Koordinationsstellen zuschreiben. Auffallend ist auch die Farbe dieser Verbindung, die im Gegensatz zum rosaroten Cobaltoxalat tief violett blaugefärbt ist.

Zu den komplizierter zusammengesetzten Verbindungen mit nur teilweisem Ersatz des Oxalations gehören.

VIII. $\left[Mn_2 \begin{matrix} (C_2O_4)_3 \\ (CNS)_2 \end{matrix}\right] K_4$

IX. $\left[Zn_2 \begin{matrix} (C_2O_4)_3 \\ CNS \end{matrix}\right] K_2 \cdot 6H_2O$

X. $\left[Zn_2 \begin{matrix} (C_2O_4)_3 \\ NO_2 \end{matrix}\right] K_3 \cdot 6H_2O$

Die Verbindung VIII, die bemerkenswerterweise wasserfrei ist, kann als eine Doppelverbindung von $MnC_2O_4 \cdot K_2C_2O_4$ und $MnC_2O_4 \cdot 2KCNS$ aufgefaßt werden. Salz IX und X könnte man analog formulieren, beide bestehen aus einem Mol $ZnC_2O_4 \cdot K_2C_2O_4$ und einem Mol $ZnC_2O_4 \cdot K \begin{Bmatrix} CNS \\ NO_2 \end{Bmatrix}$, wobei über die Verteilung des Wassers keine Aussagen gemacht werden sollen

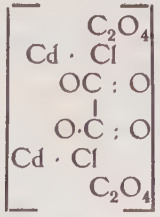
Allgemeine Eigenschaften der neu dargestellten Verbindungen.

Alle Körper zeichnen sich durch ein gutes Kristallisationsvermögen aus, allerdings ist es schwierig, den Oxalsäurerest in dem wahrscheinlich intermediär gebildeten Doppeloxalat zu ersetzen, was aus den angewandten Konzentrationen der Kaliumsalze hervorgeht. Dabei erscheint es mir bemerkenswert, daß bei einer Steigerung der Rhodanidkonzentration von 2 : 1 auf 4 : 1 (KCNS : H_2O) nicht mehr das Oxalatorhodanid des Zinks, sondern das wasserfreie Doppeloxalat gebildet wird (siehe Verbindung IV und IX). Die Menge des zugegebenen Zinkoxalats spielt in diesem Falle weniger eine Rolle, da nur ein geringer Teil in Lösung geht, während der weitaus größere Teil als Bodenkörper vorhanden ist. Nach dem Abfiltrieren des Doppeloxalats sind nur Spuren des komplexen Oxalatorhodanids in der Lösung enthalten. Körper IV (siehe experimenteller Teil, zweite Darstellungsmöglichkeit). Eine ähnliche Beobachtung wurde bei der Darstellung des Cobaltoxalatothiosulfats gemacht. In der Lösung konnte nach dem Isolieren des Bodenkörpers kein Cobalt nachgewiesen werden, sodaß eigenartigerweise kein Metall als Rhodanid, wie man eigentlich erwarten sollte, in Lösung gegangen ist.

Die Körper sind vorübergehend in kaltem Wasser löslich, sodaß alle, trotz ihrer oft merkwürdiigen Zusammensetzung, als durchaus einheitlich zu betrachten sind. Im Gegensatz dazu zerfallen die meisten Doppeloxalate mit Wasser sofort.

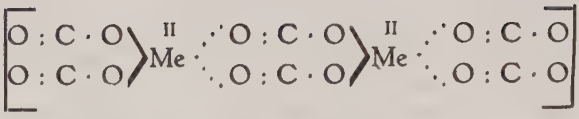
Diskussion der Strukturformeln.

Abgesehen von R. Scholder (loc. cit.), der die Oxalate der zweiwertigen Schwermetalle bearbeitete, hat V. Kohlschütter[15] Nitrito- und Chloro-Oxalato Verbindungen des Cadmiums hergestellt. Er formuliert das Salz $2CdC_2O_4 \cdot K_2C_2O_4 \cdot 2KCl$ folgendermassen:



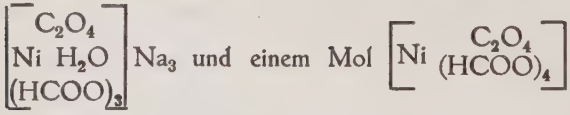
R. Scholder erwägt dann für die Salze vom Typus $\overset{II}{Me_2}(C_2O_4)_3\overset{I}{Me_2}$ eine Formulierung in folgendem Sinne:

15. B. 35. (1902) 484.



Würde man der Verbindung VIII dieses Schema zugrundelegen, so müßte man einem der beiden Manganatome die Koordinationszahl 6 zuerteilen. Sehr schwierig wird es jedenfalls, die Verbindungen IX und X einleuchtend zu formulieren, falls man die Salze nicht bimolekular auffassen will. Andererseits könnte man ein Wasser in den Komplex hineinbauen. Dafür gibt aber die Wasserbestimmung nicht den geringsten Anhaltspunkt. Außerdem hat R. Scholder die einfache Verbindung $CoC_2O_4 \cdot HCOONH_4$ dargestellt.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich erwähnen, daß die Verbindung $5NiC_2O_4 \cdot 16HCOONa + 5H_2O$ sich übersichtlich deuten läßt, wenn man 4 Wassermoleküle in den Komplex einführt. Dazu ist in diesem Fall eine gewisse Berechtigung gegeben, da sich nur 1 Mol Wasser bei 150° vertreiben läßt, während die anderen 4 Mol durch Verbrennung bestimmt werden müssen. Auf Grund dieser Tatsache setzt sich dann der Körper aus 4 Mol



zusammen.

Aus diesen vieldeutigen Ergebnissen möchte ich den Schluß ziehen, daß die Aufstellung einer Kettenformel, die gar nicht im Sinne der klassischen Komplexchemie liegt, dem wahren Aufbau des Moleküls nicht gerecht wird. Ebenso wenig einleuchtend ist die von Kohlschütter angegebene Formel, da nach ihr Isomere möglich sein müßten.

Indes erscheint es mir verfehlt, eine neue Formulierung aufzustellen, die nicht durch Versuche gut begründet ist.

Eine Aufklärung könnte nur die Röntgenanalyse bringen, sofern man nicht auf chemischem Wege eine genaue Untersuchung in Bezug auf die Wirkung des Zentralatoms, sei es unter dem Gesichtspunkt der sterischen Hinderung, in Betracht ziehen will.

Experimenteller Teil.

I. $PbC_2O_4 + 2H_2O$. Mol.-Gew. 331,2

Darstellung:

7,4 g Bleinitrat in 325 ccm Wasser und 2,6 g Ammonoxalat in 125 ccm Wasser werden bei 0° langsam unter heftigem Um schütteln zusammengegeben. Man läßt mindestens 12 Stunden in Kühlgefäß im Eisschrank stehen. Die Substanz wird abfiltriert und abgepreßt.

Unter dem Mikroskop erkennt man derbe vierkantige Prismen mit dachartiger Deck- und Grundfläche, die zum Teil senkrecht aufeinander stehen. Das Salz verliert an der Luft sein Kristallwasser und muß daher schnell analysiert werden.

Analysenergebnisse:

Pb. Ber.: 62,55% gef. Einwage: 0,5075 g Subst. = 0,4637 g $PbSO_4$ = 62,43%.
Einwage: 0,5930 g Subst. = 0,5417 g $PbSO_4$ = 62,41%.

C_2O_4 Ber.: 26,57% gef. Einwage: 0,6876 g Subst. = 41,31 ccm $^1/_{10}$-n. KMnO = 26,44%.
Einwage: 0,3936 g Subst. = 23,83 ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$ = 26,60%.

H_2O ber. 10,88% gef. Einwage: 0,5332 g Verlust: 0,0574 g = 10,77%. E: 0,5369 g Verl.: 0,0574 g = 10,71%.

Analysenmethode:

Pb durch Abrauchen mit 5 ccm 15% H_2SO_4 bestimmt C_2O_4= in wenig konz. HCl + 70 ccm 15% HS_2O_4 Mit etwas Mangansulfat als Katalysator bei 30° titriert. Wasser wie üblich bestimmt.

II. $MnC_2O_4 + 2H_2O$. Mol. Gew. 178,96

Darstellung:

5 g Manganchlorid in 200 ccm Wasser und 5,5 g Ammonoxalat in 50 ccm Wasser werden in der Siedehitze zusammengegeben. Weiße oktaedrische Kristalle.

Gef. = 48,94% C_2O_4, 48,99% C_2O_4 ber. % 9,17% C_2O_4.

5 g Manganoxalat wurden im Cumolbad bei 150° entwässert. Gef. 61,65% C_2O_4; ber. für MnC_2O_4 61,57 % C_2O_4.

Diese Probe wurden 1 $^1/_2$ Stunden mit Wasser am Rückfluß gekocht. Gef. - 49,26% C_2O_4, ber. 49,17%.

III. $MnC_2O_4 + 3H_2O$ Mol.-Gew. 196,98

Darstellung:

5 g Manganchlorid werden in 400 ccm Wasser gelöst und auf 0° abgekühlt. Dazu gibt man eine auf dieselbe Temperatur abgekühlte Lösung von 5,5 g Ammonoxalat und läßt mindestens 12 Stunden im Eisschrank stehen. Das Salz wird abfiltriert und lufttrocken analysiert. Es kristallisiert in langen, dünnen rötlich gefärbten Prismen. Gef. 44,62% C_2O_4 44,64% C_2O_4, ber. 44,68 % C_2O_4.

Prüfung der Beständigkeit: 5 g Manganoxalat werden in 5 Liter Leitfähigkeitswasser eingeworfen und 5 Tage lang im Thermostaten bei 18,00° gerührt. Vor dem Versuch: gef. 44,66% C_2O_4.

Nach dem Versuch: gef.: 44,51% C_2O_4, ber. 44,68% C_2O_4.

Der Bodenkörper war also unverändert das Tri-Hydrat geblieben.

IV. $Zn(C_2O_4)_2K_2$ Mol. Gew. 319,57.

Darstellung:

Der Körper kann erstens nach dem unter 2. bei dem in Salz IX angewandten Verfahren gewonnen werden. Außerdem gibt es noch folgende Möglichkeit.

15 g $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ werden mit einer Lösung von 60 g Kaliumrhodanid in 15 ccm Wasser am Rückfluß gekocht. Nach zwanzigstündigem Kochen wird der Niederschlag heiß abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und im Exsikkator aufbewahrt.

Analysenergebnisse:

Zn Ber. 20,47%, gef. Einwage: 0,4606 g Subst. = 0,1169 g ZnO = 20,39%.

C_2O_4 Ber. 55,06%, gef. Einwage: 0,1433 g Subst. = 17,95 ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$ = 55,11%.

Einwage: 0,1971 g Subst. = 24,57 ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$ = 54,81%.

Einwage: 0,1430 g Subst. = 17,89 ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$ = 54,99%.

Der Körper kristallisiert in dünnen, langen prismenähnlichen Kristallen.

V. $\left[Mn \begin{matrix} C_2O_4 \\ (NO_2)_2 \end{matrix} \right] K_2 \cdot H_2O$ Mol. Gew. 331,17.

Darstellung:

60 g Kaliumnitrit werden in 50 ccm Wasser gelöst. Man erhitzt zum Sieden und neutralisiert, nach Zusatz von einem Tropfen Phenolphtalein, mit mäßig verdünnter Essigsäure. Dann trägt man, ohne zu Kochen, 6 g Manganoxalat unter beständigem Rühren in die Lösung ein und sorgt dafür, daß die Lösung nicht wieder alkalisch wird.

Nach kurzem Aufkochen filtriert man durch einen Heißwassertrichter möglichst rasch in eine heiße Kristallisierschale und läßt erkalten. Nach mehreren Stunden isoliert man das Salz durch Abpressen.

Der Körper kristallisiert in ganz dünnen Plättchen, die in der Aufsicht Nadeln ähneln. Man erkennt dann unter dem Mikroskop büschelförmig aggregierte Gebilde. Das Salz ist isoliert gegen kaltes Wasser beständig.

Zur Analyse der Oxalsäure wird die Substanz mit 10 Tropfen konzentrierter Essigsäure versetzt, man verdünnt dann mit etwas Wasser und dampft auf dem Wasserbad zur Trockene ein. Die Titration erfolgt dann wie gewöhnlich. Zur Bestimmung des Mangans wird die Substanz in wenig Salzsäure (1 : 1) gelöst, das Mangan mit Ammoniak und Wasserstoffperoxad ausgefällt und im Filtrat das Kalium bestimmt. Die Wasserbestimmung wurde im Cumolbad unter Evakuieren ausgeführt, wobei sich die Substanz etwas zersetzt.

Analysenergebnisse:

Mn ber. 16,59% gef. Einwage: 0,4094 g Subst. = 0,0938 g Mn_3O_4 = 16,56%
Einwage: 0,4773 g Subst. = 0,1074 g Mn_3O_4

K ber. 23,61% gef. Einwage: 0,4094 g Subst. = 0,2190 g K_2SO_4 = 24,00%.
Einwage: 0,4673 g Subst. = 0,2484 g K_2SO_4 = 23,85%.

C_2O_4 ber. 26,58% gef. Einwage: 0,2106 g Subst. = 12,64 ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$ = 26,42%.
Einwage: 0,2224 g Subst. = 13,31 ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$ = 26,53%.

H_2O ber. 5,44% gef. Einwage: 0,4568 g Subst. Trockenverlust: 0,0254 g = 5,54%.
Einwage: 0,4961 g Subst. = Trockenverlust: 0,0274 g = 5,52%.

VI. $\left[Co \begin{matrix} C_2O_4 \\ S_2O_3 \end{matrix} \right] K_2$ Mol. Gew. 337,31.

Darstellung:

30 g Kaliumthiosulfat werden in 45 ccm Wasser gelöst und mit einer Aufschlemmung von 5 g Kobaltoxalat versetzt. Die Lösung wird eine Viertelstunde am Rückfluß gekocht und filtriert. Der Körper wird abgepreßt und ist dann analysenrein.

Analysenergebnisse:

Co ber. 17,48% gef. Einwage: 0,5112 g Subst. = 0,2323 g $CoSO_4$ = 17,32% Co

Einwage: 0,5288 g Subst. = 0,2417 g $CoSO_4$ = 17,27% Co

K ber. 23,18%
gef. Einwage: 0,5112 g Subst. = 0,2634 g K_2SO_4 = 23,03%.
Einwage: 0,5288 g Subst. = 0,2745 g K_2SO_4 = 23,26%.
C_2O_4 ber. 26,09%.
gef. Einwage: 0,2379 g Subst. = 14,02 ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$ = 25,93%.
Einwage: 0,2578 g Subst. = 15,22 ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$ = 25,97%
S_2O_3 ber. 33,25%
gef. Einwage: 0,2542 g Subst. = 7,54 ccm $^1/_{10}$-n. Jodlösung = 33,24%.
Einwage: 0,2204 g Subst. = 6,54 ccm $^1/_{10}$-n. Jodlösung = 33,27%.

Eigenschaften:

Der Körper fällt als dunkel rotviolettes Pulver sehr fein kristallin aus. Die Kristalle sind kleine rechteckige Tafeln mit verschiedenem Seitenverhältnis. Das Pulver ist gegen kaltes Wasser anfangs beständig, beim Kochen tritt sofort Zersetzung ein.

VII. $\left[\begin{matrix}Mn & C_2O_4 \\ & S_2O_3\end{matrix}\right] K_2 + H_2O$ Mol. Gew. 351,29.

Darstellung:

30 g Kaliumthiosulfat werden in 45 ccm Wasser gelöst. Dazu gibt man 5 g Manganoxalat und kocht eine Viertelstunde am Rückflußkühler. Man filtriert ab und preßt ab.

Analysenergebnisse:

Mn ber. 15,64%.
gef. Einwage: 0,4196 g Subst. = 0,0908 g Mn_3O_4 = 15,59%.
Einwage: 0,4534 g Subst. = 0,0973 g Mn_3O_4 = 15,44%.
K ber. 22,26%.
gef. Einwage: 0,4196 g Subst. = 0,2067 g K_2SO_4 = 22,11%.
Einwage: 0,4534 g Subst. = 0,2274 g K_2SO_4 = 22,50%.
S_2O_3 ber 31,92%.
gef. Einwage: 0.3632 g Subst. = 10,22 ccm $^1/_{10}$-n. Jodlsg. = 31,55%.
Einwage: 0,3318 g Subst. = 9,33 ccm $^1/_{10}$-n. Jodlsg. = 31,53%.
C_2O_4 ber. 25,05%.
gef. Einwage: 0,3033 g Subst. = 17,52 ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$ = 25,41%.
Einwage: 0,3119 g Subst. = 18,02 ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$ = 25.41%.
H_2O ber. 5,13%.
gef. Einwage: 0,5791 g Subst. Verlust: 0,0302 g = 5,21 % .

Analysenmethode zu VI und VII.

Thiosulfatbestimmung:

Die Substanz wird mit wenig Wasser durch Kochen zersetzt. Dann füllt man den Schliffkolben mit Stickstoff, fügt Jodlösung im Ueberschuß hinzu, wartet einige Minuten und säuert dann mit 10 ccm Salzsäure (1 : 1) an. Man schüttelt kräftig, bis die Substanz vollkommen zerfallen ist und titriert dann mit $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlösung zurück.

Cobaltbestimmung:

Die Substanz wird in 3 ccm Salzsäure (1 : 1) unter Erwärmen gelöst. Man verdünnt auf 100 ccm, neutralisiert mit Ammoniak und füllt den Erlenmeyer, in dem die Analyse durchgeführt wird, völlig mit farblosem Schwefelammon. Nach 12 Stunden wird abfiltriert und mit Ammonsulfid gewaschen. Man verbrennt die Substanz feucht, oxydiert mit rauchender Salpetersäure und raucht mit konzentrierter Schwefelsäure ab. Gewogen wird $CoSO_4$.

Im Filtrat wird das Kalium bestimmt.

Mangan wird wie unter V, Oxalsäure wie unter VIII und IX angegeben.

VIII. $\left[Mn_2 \begin{matrix} (C_2O_4) \\ (CNS)_2 \end{matrix} \right] K_4$ Mol. Gew. 646,2.

Darstellung:

120 g Kaliumrhodanid werden mit 30 ccm Wasser erhitzt. Sobald Lösung eingetreten ist, fügt man 10 g Manganoxalat hinzu und kocht die Aufschlämmung 20 Stunden am Rückflußkühler. Der Bodenkörper wird abfiltriert und mit Alkohol gewaschen.

Analysenergebnisse:

Mn ber. 17,00 %
gef. Einw.: 0,4677 g Subst. = 0,1090 g Mn_2O_4 = 16,79 %.
Einw.: 0,2929 g Subst. = 0,0682 g Mn_3O_4 = 16,72 %.
C_2O_4 ber. 40,84%
gef. Einw.: 0,1354 g Subst. = 12,66 ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$ = 41,14 %.
Einw.: 0,2057 g Subst. = 18,97 ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$ = 40,58 %.
CNS ber. 17,97%
gef. Einw.: 0,2213 g Subst. = 6,82 ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$ = 17,90 %.
Einw.: 0,2007 g Subst. = 6,26 ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$ = 18,12 %.

Eigenschaften des Körpers:

Das Salz besteht aus länglichen, flachen Prismen verschiedener Größe. Es ist in kaltem und heißem Wasser etwas löslich. Beim Lösen in Salzsäure entsteht eine schwach rötliche Lösung. Im Gegensatz zum analogen Zinksalz schäumt die Lösung bei der Darstellung außerordentlich. Die Fällung ist sehr voluminös und wird erst nach längerem Kochen kristallin.

IX. $\left[Zn_2 \begin{matrix} (C_2O_4)_2 \\ CNS \end{matrix} \right] K_2 + 6H_2O$ Mol. Gew. 677,95

Darstellung:

1. 50 g KCNS werden in 75 ccm H2O gelöst und allmählich zum Sieden erhitzt. Während des Erhitzens trägt man vorsichtig 7 g $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ in die Lösung, filtriert rasch und erhitzt eventuell wieder bis zum Klarwerden der Lösung. Nach 12 Stunden filtriert man und preßt die erhaltenen Kristalle ab.

2. 16 g $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ werden in einer Lösung von 80 g KCNS in 40 ccm H_2O eine Stunde lang am Rückfluß gekocht. Man filtriert heiß, gießt das Filtrat in eine Kristallisierschale und filtriert nach 12 Stunden die ausgeschiedenen Kristalle, die mit Alkohol gewaschen und lufttrocken analysiert werden.

Der frühere Filterrückstand wird ebenfalls mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Diesem Salz kommt die Zusammensetzung $Zn(C_2O_4)_2K_2$ zu (siehe Salz IV).

Analysenergebnisse:

Zn ber. 19,28%
gef. Einw.: 0,4475 g Subst. = 0,1145 g ZnO = 19,26%.
Einw.: 0,7935 g Subst. = 0,1910 g ZnO = 19,25%.
C_2O_4 ber. 38,93%
gef. Einw.: 0,2000 g Subst. = 17,71 ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$ = 38,73%.
Einw.: 0,2510 g Subst. = 22,22 ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$ = 38,95%.
CNS ber. 8,56%
gef. Einw.: 0,2844 g Subst. = 4,15 ccm $^1/_{10}$ n. $AgNO_3$ = 8,48%.
Einw.: 0,2880 g Subst. = 4,20 ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$ = 8,47%.
Einw.: 0,2852 g Subst. = 4,22 ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$ = 8,59%.
Einw.: 0,2917 g Subst. = 4,26 ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$ = 8,48%.
H_2O ber. 15,94%
gef. Einw.: 0,4268 g Trockenverlust = 0,0669 g = 15,67%.

Eigenschaften des Körpers:

Das Salz besteht aus dünnen, sechseckigen Tafeln, die zum Teil ineinander verwachsen sind. Beim Uebergießen mit Wasser geht es momentan fast völlig in Lösung, zerfällt dann aber nach wenigen Minuten unter Ausscheidung von Zinkoxalat in seine Komponenten. Der Zerfall tritt in heißem H_2O sofort ein, ohne daß das Salz sich vorher löst.

Analysenmethode zu VIII und IX:

Thiosulfatbestimmung:

Die Substanz wird mit wenig Wasser zerkocht. Dann gibt man einen Ueberschuß von $^1/_{10}$-n. $AgnO_3$ hinzu, verdünnt nach drei Minuten auf 200 ccm und titriert mit $^1/_{10}$-n. KCNS zurück.

Oxalatbestimmung:

Die Substanz wird in 3 ccm Salzsäure (1 : 1) gelöst, die Lösung auf 50 ccm verdünnt, mit Calciumchloridlösung versetzt und zum Sieden erhitzt. Dann macht man mit genügend Ammonacetat essigsauer und läßt erkalten. Das Oxalat wird abfiltriert, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und in verdünnter Salzsäure gelöst. Man fügt 50 ccm Schwefelsäure hinzu und titriert bei 30 Grad (etwas Mangansulfat als Katalysator) mit $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$.

Manganbestiimmung wie unter V, Zinkbestimmung wie unter X angegeben.

X. $\left[\begin{matrix}Zn_2 & (C_2O_4)_3 \\ & NO_2\end{matrix}\right]K_3 + 6H_2O$ Mol. Gew. 665,88

Darstellung analog dem Mangansalz, man geht von 60 g Kaliumnitrit, 50 ccm Wasser und 7,5 g Zinkoxalat aus.

Das Salz kristallisiert in gut ausgebildeten, kleinen sechseckigen Tafeln. Das Salz ist in kaltem Wasser vorübergehend löslich. Nach einiger Zeit zersetzt es sich.

Analysenergebnisse:

K ber. 17,61 %.
gef. Einw.: 0,5590 g Subst. = 0,2169 g K_2SO_4 = 17,41 %.
Einw.: 0,4184 g Subst. = 0,1625 g K_2SO_4 = 17,43 %.
Zn ber. 19,63 %.
gef. Einw.: 0.5590 g Subst. = 0,1373 g ZnO = 19,74 %.
Einw.: 0,4184 g Subst. = 0,1019 g ZnO = 19,57 %.
C_2O_4 ber. 39,63 %.
gef. Einw.: 0,2615 g Subst. = 22,40 ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$ = 39,67 %.
Einw.: 0,2541 g Subst. = 23,47 ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$ = 39,50 %.

H_2O ber. 16,23 %.
gef. Einw.: 0,3118 g Trockenverlust: 0,0522 g = 16,74 %.
Einw.: 0,3643 g Trockenverlust: 0,0614 g = 16,85 %.

Analysenmethode:

Für die Zinkbestimmung wird die Substanz mit wenig Eisessig behandelt und dann auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Man verdünnt mit Wasser auf 100 ccm und macht schwach essigsauer. Dann leitet man in der Siedehitze Schwefelwasserstoff ein, um etwa gelöstes Zink als Sulfid auszufällen, filtriert und wäscht mit essigsaurem Schwefelwasserstoffwasser. Der Rückstand, der hauptsächlich aus Zinkoxalat besteht, wird getrocknet und zum Oxyd verglüht. Im Filtrat wird das Kalium bestimmt.

II. Teil.

Bestimmung der Löslichkeit der Manganoxalathydrate und ihres Leitvermögens bei verschiedenen Konzentrationen.

Wie im ersten Teil auf Seite 7 angegeben, läßt sich vom Manganoxalat ein Tri-Hydrat und ein Di-Hydrat darstellen (vgl. auch S. 17). Von diesen beiden Hydraten wurde die Löslichkeit bei 18,00° bestimmt und gleichzeitig die Leitfähigkeit der bei 18,00° gesättigten Lösung gemessen. Aus den so gewonnenen Werten wurde die Aequivalentleitfähigkeit berechnet. Man kann bei einer normalen Dissoziation in $Mn^{\cdot\cdot}$ und $C_2O_4^{\prime\prime}$ Ionen erwarten, daß die errechnete Aequivalentleitfähigkeit nur wenig unter dem aus der Literatur zu entnehmenden Wert des Leitvermögens bei unendlicher Verdünnung liegt. Andererseits war nach den Untersuchungen von R. Scholder (loc. cit S. 1526) über die Selbstkomplexbildung der Oxalate zweiwertiger Metalle sehr wahrscheinlich, daß das Manganoxalat in seiner gesättigten Lösung mehr oder weniger stark komplex vorlag. In diesem Fall mußte der Wert der Aequivalentleitfähigkeit abnorm niedrig sein. Ebenso mußte sich der scheinbare Dissoziationsgrad α verhalten, der aus Λ und $\Lambda\ \infty$ berechnet wird.

Weiterhin war zu prüfen, inwieweit sich die Werte der Leitfähigkeit bzw. des Dissoziationsgrades mit wachsender Verdünnung der Manganoxalatlösung den normalen Werten näherten.

Endlich war die Frage von großem Interesse, ob die Werte der Verdünnungskurve des wesentlich löslicheren Tri-Hydrats mit denen des Di-Hydrats bei gleicher MnC_2O_4-Konzentration übereinstimmen.

Die Löslichkeit der beiden Hydrate wurde unter Verwendung von Leitfähigkeitswasser bestimmt. Das Wasser wurde erst über Permanganat und Schwefelsäure und dann über Bariumhydroxyd durch Zinnkühler destilliert. Diese Versuche, ebenso wie die Aufnahme der Verdünnungskurve, erfolgten in einem Thermostaten, der ungefähr 40 Liter faßte. Er wurde durch einen Toluolquecksilberregulator auf 18,00° gehalten. Geheizt wurde mit einem Heizkörper von 40 Watt, der durch ein Relais geschaltet wurde. Der Thermoregulator war mit Wasserstoff gefüllt, um eine Oxydation des Quecksilbers zu vermeiden, außerdem lag parallel zur Funkenstrecke ein passender Kondensator. Die Schaltgenauigkeit betrug 18,00° $\pm$ 0,02°.

Um den Gang der Sättigung zu kontrollieren, wurde das Leitvermögen der Lösung in bestimmten Zeitabständen geprüft. War das spez. Leitvermögen über ein längeres Zeitintervall konstant geblieben, so war die Sättigungskonzentration erreicht. Die Lösung wurde dann durch ein Membranfilter filtriert und ihr Gehalt an Manganoxalat durch Titration mit $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$ bestimmt. Beim Di-Hydrat betrug die Kapazität des Leitfähigkeitsgefässes 0,040. Bei der Bestimmung der Löslichkeit des Tri-Hydrats und bei allen Verdünnungskurven wurde ein Gefäß verwendet, dessen Kapazität 0,02885 $\pm$ 0,0002 betrug.

Bestimmung der Löslichkeit des Di-Hydrates.

Die Temperatur während der Messung betrug konstant 18,00°. Alle angegebenen Werte sind das Mittel aus drei Widerstandsmessungen.

I. Versuch. Wasserwert. K = 1,35. 2g Substanz eingeworfen. Nach 3^h K = 87,84, n. 5^h K = 100,4, n. 20^h K = 104,0, n. 27^h K = 103,8. 0,5 g Substanz eingeworfen. Nach 31 Stunden K = 104,0. K — KH_2O = 102,6.

Versuch abgebrochen. 1 Liter Lösung abfiltriert und analysiert. Gefunden: I. 0,2604 g MnC_2O_4 II. 0,2703 g MnC_2O_4

II. Versuch. Wasserwert K = 1,43. 2 g Substanz eingeworfen. Nach 20^h K = 103,8, n. 40^h K = 104,2. 0,5 g Substanz eingeworfen. Nach 68^h K = 104,2. K — KH_2O = 102,8. Versuch abgebrochen und analysiert. Gefundeu I. 0,2690 g MnC_2O_4 II. 0,2706 g MnC_2O_4III. 0,2688 g MnC_2O_4 IV. 0,2693 g MnC_2O_4

Die Löslichkeit des Manganoxalat Di-Hydrat beträgt: 0,2697 g MnC_2O_4 wasserfrei/Liter. Das spezifische Leitvermögen ist: 102,6.10^{-6}. Das Aequivalentleitvermögen ist: 27,19. Der Dissoziationsgrad: 0,25.

Bestimmung der Löslichkeit des Tri-Hydrates.

I. Versuch. Wasserwert. K = 1,37. 3g Substanz eingeworfen, Produkt vorher analysiert. Gef. 44,66 % C_2O_4Ber. 44,68 % C_2O_4 Nach 1^h K = 148,3, n. 2^h K = 151,0, n. 3^h K = 152,3, n. 7^h K = 152,4, n. 22^h K = 152,6, K—KH_2O = 151,2. Lösung abfiltriert und analysiert. Gef. I. 0,5374 g MnC_2O_4 II. 0,5368 g MnC_2O_4

II. Versuch Wasserwert. K = 1,60. 5 g Substanz eingeworfen. Nach 20^h K = 153,0, n. 25^h K = 153,0. K—KH_2O. = 152,4. Lösung filtriert und analysiert. Gef. 0,5363 g MnC_2O_4/Liter.

III. Versuch. Wasserwert. K = 1,40. 5 g Substanz eingeworfen. Nach 10^h K = 153,2, n. 20^h K = 153,6. K—KH_2O = 152,2.

Die Löslichkeit des Manganoxalat Tri-Hydrat beträgt: 0,5368 g/Liter. Die spez. Leitfähigkeit: 151,9 $\pm$ 0,5. Das Aequivalentleitvermögen: 20,28. Der Dissoziationsgrad ist: 0,19.

Die Aufnahme der Verdünnungskurven erfolgte nach dem Verfahren von R. Scholder. Es wurde immer bei einer konstanten Temperatur von 18,00° gearbeitet. Die in den Tabellen enthaltenen Werte sind mindestens durch zwei Kurven belegt. Jeder Wert einer Meßreihe ist das Mittel aus drei Widerstandswerten.

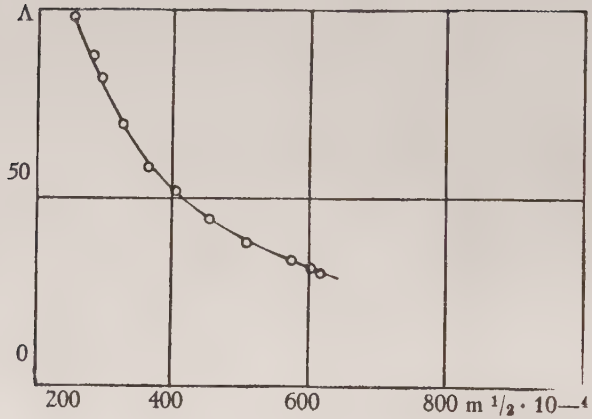
Zusammenstellung der gemessenen Werte beim $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$.

Konzentration, gesättigte Lösung = 1.	Gramm-Aequivalent/Liter $n \cdot 10^{-6}$	$M^1/_2 \cdot 10^4$	K Mittel	Λ	Dissoziationsgrad
1/76	49,7	70,5	4,91	98,79	0,92
2/77	98,1	99,04	8,57	87,36	0,82
1/26	145,3	120,5	11,87	81,69	0,76
1/16	236,1	153,1	16,35	69,25	0,65
2/17	444,5	210,8	25,80	58,04	0,54
1/6	629,6	250,9	32,99	52,40	0,49
1/4	994,1	315,3	43,15	43,41	0,42
2/5	1513,0	388,9	57,47	37,98	0,36
4/7	2152,0	464,5	72,21	33,56	0,31
2/3	2516,0	501,5	79,44	31,59	0,30
3/4	2831,0	523,0	85,29	30,13	0,28

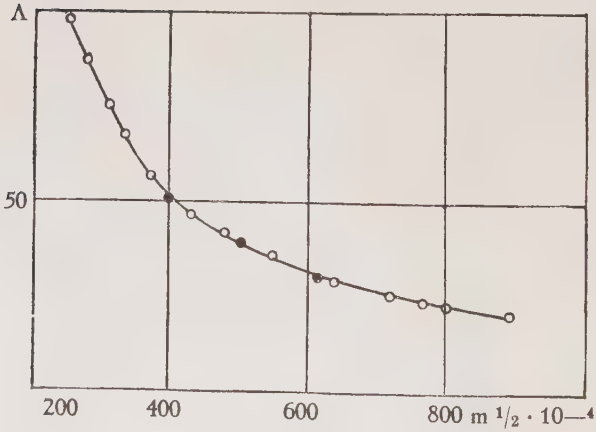
Zusammenstellung der gemessenen Werte beim $MnC_2O_4 \cdot 3H_2O$

Konzentration, gesättigte Lösung = 1.	Gramm-Aequivalent/Liter $n \cdot 10^{-6}$	$M^1/_2 \cdot 10^4$	K Mittel	Λ	Dissoziationsgrad
1/151	49,7	70,5	4,86	97,71	0,91
1/76	98,8	99,4	8,59	86,92	0,81
2/77	195,0	138,6	14,58	74,74	0,70
3/78	289,0	170,0	19,36	67,02	0,63
1/16	469,0	216,7	27,17	57,88	0,54
2/17	884,0	297,3	41,21	46,64	0,43
1/76	1251,0	353,8	51,69	41,29	0,39
1/4	1878,0	433,3	67,06	35,71	0,33
2/5	3004,0	544,4	91,22	30,37	0,28
4/7	4292,0	655,1	109,4	25,40	0,24
2/3	5007,0	707,6	119,3	23,83	0,22
3/4	5633,0	750,5	129,0	22,90	0,21
1	7510,0	867,0	152,3	20,28	0,19

Figur 1
$MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$



Figur 2
$MnC_2O_4 \cdot 3H_2O$



Die Werte der Aequivalentfähigkeit der beiden Hydrate (vgl. über Löslichkeit S. 8) betragen für ihre gesättigte Lösung 20,28 (Tri-Hydrat) und 27,19 (Di-Hydrat), während nach Kohlrausch und Hohlborn: Das Leitvermögen der Elektrolyte, Seite 214 $\Lambda \infty$ 107,0 ist. Die Abweichung von $\Lambda \infty$ ist also völlig abnorm. Damit ist auch gegeben, daß der errechnete Dissoziationsgrad dieser Lösungen ebenfalls abnorm niedrig ist, er beträgt im einen Fall 0,19, im andern Fall 0,25. Daraus folgt, daß das Manganoxalat sich in Lösung ebenso verhält wie die Oxalate von Cadmium, Zink, Cobalt und Nickel. Es geht also zweifellos als Komplex in Lösung.

Die beiden Verdünnungskurven (Figur I und II) zeigen, daß erst bei relativ hoher Verdünnung der Komplex zerfällt. Die in Figur II mit einem Punkt bezeichneten Werte sind aus der Di-Hydratkurve entnommen. Es ist ersichtlich, daß diese Werte innerhalb der Versuchsfehler in die Tri-Hydratkurve hineinfallen.

III. Teil.

Leitfähigkeitsmessungen an den bei 18,00° gesättigten Lösungen der Oxalate zweiwertiger Metalle bei höheren Temperaturen.

Aus den Bestimmungen des Aequivalentleitvermögens und des Dissoziationsgrades der bei 18° gesättigten Lösungen der Oxalate von Zink, Cadmium, Eisen, Cobalt, Nickel (vgl. R. Scholder) und von Mangan (vgl. II. Teil, S. 23) geht hervor, daß in diesen Lösungen keine einfachen Oxalate, sondern komplexe Verbindungen, wahrscheinlich Selbstkomplexe, vorliegen. Die Verdünnungskurven zeigen, daß mit zunehmender Verdünnung die Werte des Leitvermögens und des Dissoziationsgrades normal werden. Es ist wohl anzunehmen, daß schon in den gesättigten Lösungen ein Gleichgewicht zwischen Komplex und normalem Oxalat bzw. deren Jonen vorliegt. Dieses Gleichgewicht verschiebt sich dann mit wachsender Verdünnung unter weitgehendem Zerfall des Komplexes zum normalen Salz.

Man konnte erwarten, daß eine Temperaturerhöhung in ähnlicher Weise wirkt wie die Verdünnung. Es müßte also bei Erhöhung der Temperatur die Zahl der Jonen durch den Zerfall des Komplexes zunehmen und damit die Leitfähigkeit abnorm ansteigen!

Zur Durchführung der Versuche wurde zunächst eine bei 18,00° gesättigte Lösung hergestellt, wie im Teil II für Manganoxalat beschrieben wurde.

Von der gesättigten Lösung wurden etwa 350 ccm durch einen Platinkonus mit gehärtetem Filter unter Evakuieren in das Leitfähigkeitsgefäß filtriert. Dann wurde das Leitfähigkeitsgefäß in einen zweiten Thermostaten gebracht, der auf höhere Temperaturen geheizt werden konnte.

Er bestand aus 2 verzinkten Töpfen, die ineinander gestellt waren. Der Zwischenraum, der ungefähr 2 cm betrug, wurde mit Kieselgur ausgefüllt, um eine gute Isolierung zu erreichen. Geheizt wurde mit 4 Heizkörpern von je 440 Watt. Außerdem dienten zwei Heizkörper von 220 und 125 Watt zur genaueren Temperaturregulierung. Sie wurden bei der betreffenden Versuchstemperatur durch ein Relais für 2 Amp. geschaltet, das durch ein Kontaktthermometer betätigt wurde. Dieses Kontaktthermometer bestand aus einem großen mit Quecksilber gefüllten Gefäß, an das eine Kapillare von etwa 14 cm Länge angeblasen war. In Abständen von ungefähr 2 cm waren feine Platindrähte eingeblasen. Das ganze war auf einem Holzbrett mit

Messingkontakten befestigt. Zwischen zwei Platindrähten bestand ungefähr die Temperaturdifferenz von 10 Grad. Das Thermometer wurde dann geeicht. Die Schaltgenauigkeit betrug bis $60^0 \pm 0{,}1^0$, bis $85^0 \pm 0{,}2^0$. Außerdem wurde vor und nach jeder Messung die Temperatur an einem Thermometer abgelesen, das neben dem Leitfähigkeitsgefäß angebracht war. Es wurden in diesem Fall mehrere kurze Thermometer gewählt, um eine Fadenkorrektion zu vermeiden. Sie wurden alle mit zwei amtlich geeichten Normalthermometern verglichen, die auf $0{,}1^0$ genau geeicht waren. Vorversuche hatten ergeben, daß im Thermostaten und im Leitfähigkeitsgefäß gleiche Temperatur herrschte, wenn 10 Minuten bei der gewünschten Temperatur gerührt worden war. Das Leitfähigkeitsgefäß wurde selbst als Rührer verwendet. Dadurch wurde eine gleichmäßige Rührung im Thermostaten erzielt.

Nach dem Einsetzen des mit der gesättigten filtrierten Oxalatlösung beschickten Leitfähigkeitsgefäßes wurden die vier Heizkörper eingeschaltet und ungefähr $1^1/2^0$ unter der gewünschten Temperatur ausgeschaltet. Die Wärmekapazität der Heizkörper reichte noch aus, um die gewünschte Temperatur zu erreichen. Dann wurde bei Messungen bis 40^0 der kleinere Zusatzheizkörper in Betrieb gesetzt, da er die gewünschte Temperatur konstant hielt. Nach einer Viertelstunde wurde das Rühren unterbrochen, die Temperatur abgelesen, gemessen und noch einmal die Temperatur abgelesen. Zwischen den beiden Ablesungen lag im Maximum eine Zeitspanne von 2 Minuten. Dann wurde für die Messung bei der nächst höheren Temperatur dasselbe Verfahren wiederholt. Von 40^0 ab wurden die beiden kleinen Heizkörper zur Temperaturregulierung benützt, von 60^0 ab außerdem noch ein Heizkörper von 440 Watt. War die Meßreihe bei verschiedenen Temperaturen beendet, so wurde der Hahn des Leitfähigkeitsgefässes geschlossen und das Gefäß in kaltes Wasser gestellt. Nach 5 Minuten wurde der Hahn geöffnet, Luft eingelassen und wieder geschlossen. Dannn blieb das Gefäß eine Stunde lang bei $18{,}00^0$. Darauf wurde der Anfangswert der Leitfähigkeit kontrolliert.

Die Messungen wurden mit der Wheatstonschen Brückenschaltung ausgeführt, die Widerstände waren mit geeichten des Physikalischen Instituts verglichen. Die Widerstandskapazität des verwendeten Gefäßes betrug $0{,}02885 \pm 0{,}0002$.

Diskussion der Fehlerquellen.

Temperaturmessung. Wie oben angegeben wurde, beträgt die Ungenauigkeit in der Temperaturablesung im Maximum $+ 0{,}2^0$, das entspricht einem Fehler vom höchstens 0,002%.[1] Zwar sind die

1. Z. f. phys. Ch. 106 (1923) 49.

Messungen bei den verschiedenen Versuchsreihen nicht immer bei derselben Temperatur ausgeführt (vgl. Tabellen), jedoch ändert das an der Genauigkeit der Temperaturangaben an sich nichts.

Ausdehnung des Leitfähigkeitsgefässes. Da der Elektrodenabstand kaum einen halben Zentimeter betrug, kann die Vergrößerung des Elektrodenabstandes vernachlässigt werden. Der Fehler würde höchstens 0,001% betragen.

Volumenausdehnung der Lösung. Da die verwendeten Lösungen meistens eine Konzentration von $0{,}1.10^{-3}$ Aequivalent/Ltr. hatten, konnte der Ausdehnungskoeffizient der Lösung gleich dem des reinen Wassers gesetzt werden. Die entsprechenden Werte wurden den Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen. Ich führe sie der Vollständigkeit halber an. Sie finden nur Verwendung, wenn die spezifische Leitfähigkeit auf die Aequivalentfähigkeit umgerechnet werden soll, da die Ausdehnung eine Konzentrationsabnahme bedingt.

Das Volumen des Wassers von 18^0, bezogen auf das Volumen bei 4 Grad, ist gleich 1 gesetzt, da die Anfangsmessungen und auch sämtliche Verdünnungskurven bei 18^0 ausgeführt sind. Die Faktoren sind dann nach der Gleichung berechnet: $\text{Faktor} = \frac{\text{Vol. bei } x^0}{\text{Vol. bei } 18^0}$.

Faktoren.

$25^0 = 1{,}0014$	$49^0 = 1{,}017$	$85^0 = 1{,}038$
$32^0 = 1{,}0037$	$58^0 = 1{,}0146$	
$41^0 = 1{,}0067$	$68^0 = 1{,}026$	

Die Genauigkeit dieses Faktors, die an und für sich höher ist, beträgt, da die Zahlen abgerundet sind, 0,01%.

Konzentrationsbestimmung. Die Analyse bringt im allgemeinen eine Ungenauigkeit von 0,5%, höchstens aber von 1% in das Endresultat. Der Fehler der Meßgeräte braucht nicht in Betracht gezogen werden, da immer mit geeichten Geräten gearbeitet und auf die Gleichheit der Temperatur von Lösung und Geräten während einer Meßreihe peinlichst geachtet wurde.

Widerstandsbestimmung. Die Genauigkeit der Widerstandsbestimmung betrug mit einigen Ausnahmen 0,4%.

Wasserkorrektur bei verschiedenen Temperaturen. Die größte Fehlerquelle bei den Messungen bildet die Anbringung der Wasserkorrektur, da in einigen Fällen die Leitfähigkeit des Wassers 10% des zu messenden Wertes ausmachte. Am einfachsten wäre es, die Wasserkorrektur auf Grund einer Formel anzubringen. Kohlrausch hat auch einen Temperaturkoeffizienten für ganz reines Wasser angegeben, jedoch besitzt das von ihm benutzte

Wasser eine viel geringere Leitfähigkeit ($0{,}04 \cdot 10^{-10}$ gegen $1{,}2$-$1{,}5 \cdot 10^{-6}$ bei meinen Messungen). Außerdem zeigt sich, wie schon R. Schaller,[2] P. Walden und H. Ulich[3] und endlich A. A. Noyes und Mitarbeiter[4] gefunden haben, daß der Endwert jeder Meßreihe immer etwas höher liegt als der Anfangswert. Die Gründe dafür scheinen verschiedener Art zu sein. Zunächst kommt das Verdampfen von Wasser während der Messung in Frage. Das würde eine Konzentrationsvergrößerung und damit ein Ansteigen der Leitfähigkeit bedeuten. Ich versuchte diesen Faktor dadurch auszuschalten, daß ich das Flüssigkeitsvolumen möglichst groß wählte (etwa 350 ccm). Außerdem öffnete ich den Hahn des Gefäßes nur eben so weit, daß beim Erwärmen ein Druckausgleich stattfinden konnte. Nach dem Abkühlen konnte dann das Wasser, das sich in dem darüber befindlichen Raum (etwa 50 ccm) an den Wänden kondensiert hatte, durch Schütteln zurückgespült werden. Weiterhin spielt die Löslichkeit des verwendeten Glases eine gewisse Rolle. Allerdings ergaben meine Versuche, daß diese kaum in Frage kommt, da die Leitfähigkeit des Wassers, wenn das Gefäß während des Abkühlens nicht geöffnet wurde, hinter ihrem Anfangswert zurückblieb. Jedenfalls lassen es diese beiden Faktoren, die man nie ganz ausschalten und in ihrem Wert nie genau festlegen kann, angebracht erscheinen, die Wasserkorrektur empirisch festzustellen, wie es Walden und Ulich bereits getan haben. Dazu nimmt man die Leitfähigkeit des Wassers bei den verschiedenen Temperaturen auf und bestimmt noch einmal den Wert bei 18^0 nach Beendigung der Messung. Man erhält so zwei voneinander etwas abweichende Werte für die Leitfähigkeit des Wassers bei 18^0. Dividiert man nun die Leitfähigkeitswerte bei verschiedenen Temperaturen durch den Wasserwert bei 18^0 vor und nach Beendigung der Messung und nimmt für jede Temperatur aus den beiden so erhaltenen Werten das Mittel, so erhält man für jede Temperatur einen bestimmten Zahlenfaktor. Mit diesem Faktor multipliziert man das Mittel aus dem Anfangs- und Schlußwert des Wassers, mit dem die Lösungen angesetzt wurden. Dieser Wasserwert wird — für jede Temperatur verschieden — von der spezifischen Gesamtleitfähigkeit in Abzug gebracht.

Da meine Messungen ergaben, daß für verschiedene Anfangswasserwerte die Faktoren verschieden sind, habe ich für folgende 3 Wasserwerte eine empirische Korrektionstabelle in der angegebenen Weise aufgestellt: $K = 0{,}62 \cdot 10^{-6}$, $1{,}07 \cdot 10^{-6}$ und $1{,}51$. Meistens hatte das Wasser einen Wert um $1.50 \cdot 10^{-6}$, da besseres

2. Z. f. phys. Ch. 25 (1908) 515.
3. loc. cit.
4. Z. f. phys. Ch. 46,372.

Wasser an der Luft beim Umfüllen meistens auf diesen Wert ansteigt. Die Ungenauigkeit der Wasserkorrektur beträgt bei 85° im ungünstigen Fall $+ 0{,}2 \cdot 10^{-6}$. Das entspricht im Maximum einem Fehler von 0,7%

Rechnet man sämtliche Fehlerquellen zusammen, so kommt man zu einem Gesamtfehler von etwa 2%.

Zusammenstellung der Korrektionsfaktoren für die Wasserwerte.

Temperatur.	I. Messung $K_{18} = 1{,}07$			II. Messung $K_{18} = 1{,}52$			III. Messsung $K_{18} = 0{,}62$		
Mittelwert	K:Ka	K:Ke	Mittel	K:Ka	K:Ke	Mittel	K:Ka	K:Ke	Mittel
24,00	1,29	1,25	1,27	1,18	1,36	1,27	—	—	—
32,30	1,57	1,54	1,56	1,37	1,58	1,48	1,32	1,01	1,17
40,70	1,83	1,78	1,81	1,54	1,77	1,62	1,59	1,22	1,42
49,20	2,00	1,92	1,97	1,72	1,99	1,86	1,94	1,49	1,72
57,80	2,18	2,13	2,16	1,91	2,20	2,06	2,41	1,85	2,13
67,90	2,37	2,31	2,34	2,03	2,33	2,18	2,68	2,06	2,37
85,10	2,66	2,59	2,63	2,18	2,52	2,35	3,62	2,78	3,20

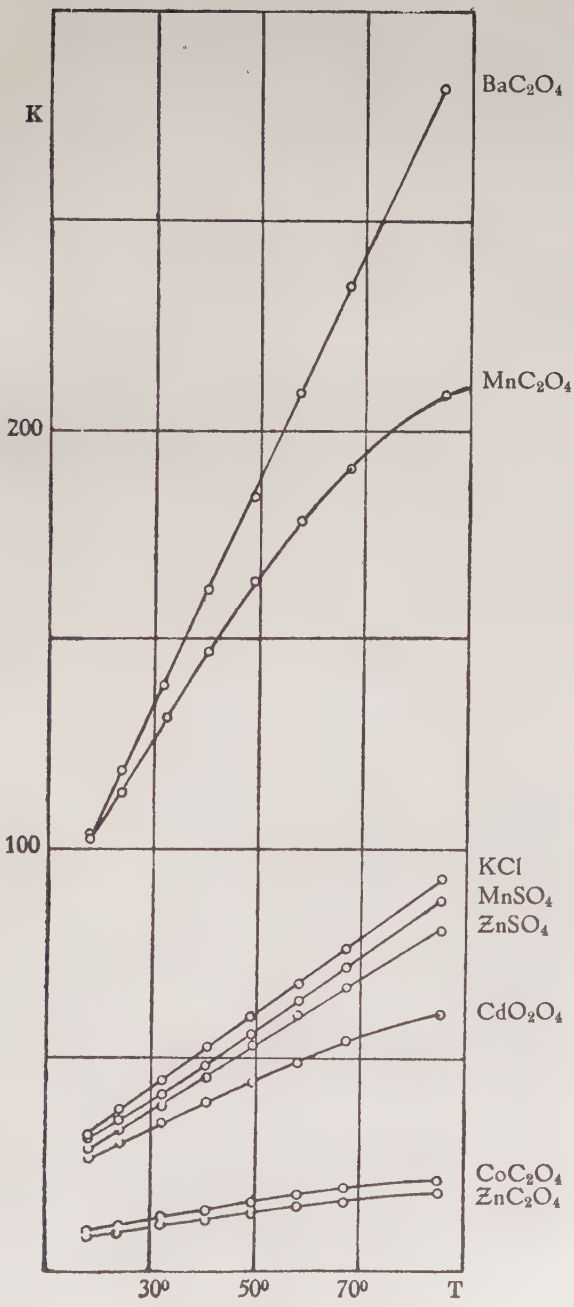
Messungen an Salzlösungen.

In der Literatur finden sich zahlreiche Bestimmungen des Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit von Salzlösungen (vgl. P. Walden, Leitvermögen der Lösungen I), meistens jedoch bei wesentlich konzentrierteren Lösungen als sie bei den untersuchten Oxalaten vorliegen. Im allgemeinen zeigen diese Messungen ein fast lineares Ansteigen des Leitvermögens mit der Temperatur. Ich untersuchte zunächst in einer Meßreihe eine KCl-Lösung, deren Konzentration einer bei 18° gesättigten Zinkoxalatlösung entspricht. Ihre Verdünnung V=3669 Liter. Gleichzeitig ergab diese erste Meßreihe eine Prüfung hinsichtlich der Brauchbarkeit der Apparatur. Die gefundenen Werte zeigen, wie zu erwarten war, eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur (vgl. Figur III). Die Berechnung des Temperaturkoeffizienten ergibt für das Temperaturintervall 24,00—32,10°, einen Wert von c - 208, berechnet nach der Formel

$$c = \frac{\Lambda 32{,}10 - \Lambda 24{,}0}{32 - 24} \cdot \frac{1}{\Lambda 24}$$

während H. J. Jones und West (vgl. P. Walden, loc. cit. S. 61) für eine Verdünnung von v = 1000 einen Wert von 207 für das Temperaturintervall von 25°—35° finden. Die ausgezeichnete Uebereinstimmung erwies gleichzeitig die Brauchbarkeit der Apparatur.

Figur III.


K
200
100
BaC_2O_4
MnC_2O_4
KCl
$MnSO_4$
$ZnSO_4$
CdO_2O_4
CoC_2O_4
ZnC_2O_4
30°
50°
70°
T

Für die beiden nächsten Versuchsreihen wurden die Sulfate von Zink und Mangan gewählt, um damit Messungen an Schwermetallsalzen einer zweibasischen Säure zu bekommen, die ihrem allgemeinen chemischen Charakter nach einen Vergleich mit Oxalaten zuließ. Figur III zeigt, daß auch diese beiden Kurven praktisch linear verlaufen.

Von den Oxalaten wurde zunächst das Bariumoxolat untersucht und zwar deshalb, weil das Aequivalentleitvermögen und ebenso der Verlauf der Verdünnungskurve von R. Scholder als fast normal gefunden wurde. Tatsächlich zeigt auch die Temperaturkurve (vgl. Figur III) einen linearen Verlauf und bestätigt damit den früheren Befund.

Die bisher besprochenen Kurven zeigen übereinstimmend linearen Anstieg mit der Temperatur. Dabei ist die Konzentration der Bariumoxalatlösung wesentlich höher als die der untersuchten Lösungen von KCl, $MnSO_4$ und $ZnSO_4$. Dagegen zeigen die Kurvenbilder für die Oxalate von Zink, Cadmium, Mangan und Cobalt einen wesentlich anderen Verlauf. Wie aus Figur III zu ersehen ist, steigt das spezifische Leitvermögen dieser Lösungen nicht gleichförmig an, vielmehr ergibt sich, und zwar bei höheren Temperaturen in noch stärkerem Maße, eine immer geringere Zunahme des Leitvermögens mit der Temperatur. Im Kurvenbild wirkt sich die Erscheinung derart aus, daß die Kurven von der Geraden immer mehr gegen die Abzisse abbiegen. Der Verlauf selbst ist dabei durchaus stetig.

In Tabelle I gebe ich zunächst eine Abhängigkeit der K-Werte von der Temperatur für sämtliche untersuchten Salze. In der untenstehenden Tabelle II findet sich eine Zusammenstellung von Faktoren. Sie sind berechnet aus $K_{85} : K_{18}$ und ergeben somit ein Bild von der Größe des Anstiegs der Leitfähigkeit. Sie ergänzen damit die bildliche Darstellung und zeigen ebenfalls, daß dieser Faktor bei den normalen Salzen, zu denen auch das Bariumoxalat gehört, wesentlich größer ist als bei den untersuchten Schwermetalloxalaten. Besonders bemerkenswert ist der niedere Wert des Manganoxalats. Es scheint hier eine eigenartige Beziehung zu der bei 18^0 gesättigten Lösung zu bestehen, da das Manganoxalat von den zweiwertigen Schwermetalloxalaten am leichtesten löslich ist. Die vorliegenden Versuche genügen allerdings nicht, um diesen Zusammenhang zu erklären.

In der zweiten Spalte ist der Dissoziationsgrad angegeben, auch dieser zeigt für die Schwermetalloxalate abnorm niedere Werte, zweifellos besteht zwischen den Werten von Spalte I und II eine gewisse, vorläufig qualitative Uebereinstimmung. In der dritten

Spalte befinden sich zur näheren Orientierung die Angaben der Konzentration in Gramm-Aequivalent/Liter bei 18,00°.

Die Versuche waren in der Erwartung unternommen, daß der Verlauf der Temperaturkurve dem der Verdünnungskurve entsprechen würde, daß also das Gleichgewicht zwischen Komplex und normalem Salz sich mit steigender Temperatur stetig zugunsten des normalen Salzes verschieben würde, wie das mit wachsender Verdünnnung der Fall ist. Umso überraschender ist das vorliegende Untersuchungsergebnis, die Zunahme der Leitfähigkeit mit der Temperatur ist nicht einmal ebenso groß wie bei normalen Salzen. Sie bleibt vielmehr beträchtlich hinter diesem Anstieg zurück. Eine Erklärung dieser merkwürdigen Erscheinung kann vorläufig nur in der Richtung gegeben werden, daß der bei 18,00°, in der Lösung enthaltene Komplex mit steigender Temperatur nicht in das normale Salz zerfällt.

Es entsteht entweder dabei teilweise ein Nichtelektrolyt, oder es verfolgt ein Umbau zu einer höher komplexen Verbindung unter Verminderung der Jonen.

Tabelle I.

KCl		$ZnSO_4$		$MnSO_4$	
Temperatur in Grad	K	Temperatur in Grad	K	Temperatur in Grad	K
18,00	34,88	18,00	29,36	18,00	31,20
23,90	39,58	24,00	33,46	24,50	35,75
32,00	45,70	32,30	39,75	32,00	41,61
40,40	52,48	40,70	46,08	40,60	49,00
48,40	59,85	49,20	53,41	49,30	56,30
58,20	67,86	58,00	60,41	57,90	64,31
68,10	76,46	67,90	68,00	67,80	73,23
86,00	92,47	85,40	83,18	85,10	89,02

MnC_2O_4		ZnC_2O_4		BaC_2O_4	
Temperatur in Grad	K	Temperatur in Grad	K	Temperatur in Grad	K
18,00	101,7	18,00	8,08	18,00	103,5
23,90	113,4	24,00	9,12	24,10	118,9
32,70	132,6	32,00	10,72	32,00	138,5
40,30	147,7	40,70	12,32	40,70	160,6
49,10	163,4	49,20	13,77	49,20	183,6
58,10	178,3	58,20	15,04	58,00	208,4
67,70	190,9	67,70	16,43	67,70	235,3
85,00	208,9	84,60	18,38	85,30	280,5

CdC_2O_4		CoC_2O_4	
Temperatur in Grad	K	Temperatur in Grad	K
18,00	27,30	18,00	9,43
23,90	30,57	24,00	10,74
32,00	35,39	32,10	12,47
40,20	40,26	40,00	14,28
49,30	45,02	49,30	16,15
58,00	49,41	58,00	17,76
67,90	53,77	67,80	19,67
84,90	60,15	85,10	22,00

Diese Tabelle ist aus den Mittelwerten der Messungen gebildet

Die für die Messung verwendeten Lösungen wurden aus analytisch reinen Salzen von Merck oder aus den nach dem Verfahren von R. Scholder hergestellten Oxalaten angesetzt. Die Sättigung der Oxalatlösungen wurde durch das Messen der Leitfähigkeit festgestellt. Trat keine Aenderung des Widerstandes mehr ein, so wurden die Lösungen verwendet, wenn sie innerhalb der Fehlergrenzen mit den von R. Scholder gemessenen Werten übereinstimmten.

Tabelle II

Vergleich von Dissoziationsgrad, Löslichkeit und Faktor $K_{85} : K_{18}$

Salz	Faktor	Dissoziationsgrad α	Konzentration
Kaliumchlorid	2,65		0,000273
Zinksulfat	2,83	0,92	0,000273
Mangansulfat	2,85	0,92	0,000273
Manganoxalat	2,05	0,25	0,003777
Zinkoxalat	2,28	0,27	0,000273
Bariumoxalat	2,71	0,85	0,001034
Cadmiumoxalat	2,20	0,51	0,000499
Cobaloxalat	2,33	0,31	0,000287

Die experimentell gefundenen Werte des Teils II und III dieser Arbeit sind in 3 Schreibmaschinenexemplaren in der Universitätsbibliothek und dem „Chemischen Laboratorium der Universität" hinterlegt.

IV. Teil.

Ueber die Oxydation der Oxalate der Alkalien und der zweiwertigen Metalle durch Bakterien.

Zersetzung der Oxalsäure im Licht.

Es ist schon lange bekannt, daß wässrige, verdünnte Oxalsäurelösungen im Licht zersetzt werden.[1] Wie H. de Vries[2] beobachtet hat, erfolgt diese Zersetzung nur bei Anwesenheit von Luftsauerstoff. Dabei gelingt es ihm, die verschwundene Oxalsäure quantitativ als Kohlensäure nachzuweisen. Nach T. Gigli[3] findet diese Oxydation im Licht auch in sterilisierten Oxalsäurelösungen statt.[4] Endlich stellte A. Richardson[5] fest, daß bei dieser Reaktion im Licht neben Kohlensäure auch Wasserstoffperoxyd nachgewiesen werden kann. In Uebereinstimmung mit H. de Vries beobachtete auch er, daß zu dieser Oxydation unbedingt Sauerstoff nötig ist. Auf Grund der geschilderten Versuchsergebnisse glaubt I. U. Nef,[6] eine Erklärung des Reaktionsverlaufs geben zu können. Er nimmt an, daß die Oxydation über eine hypothetische Orthooxalsäure verläuft, die in Orthokohlensäure und Dioxymethylen gespalten wird. Das Letztere verbrennt dann zu Kohlensäure und Wasserstoffperoxyd.

W. P. Jorissen und I. Th. Reicher[7] bringen eine ausführliche Studie, wie diese Reaktion im Licht durch Katalysatoren beschleunigt werden kann. Sie prüfen eine Reihe anorganischer Salze und finden ein Abnehmen der katalytischen Wirkung in folgender Reihenfolge: Ce, Fe: Mn, Cr. Mg und K wirken kaum. Außerdem ist eine Beschleunigung der Oxydation durch Natriumfluorid zu verzeichnen, wobei das Fluorion katalytisch wirken soll.

Weiterhin untersuchten sie verschiedene Mangansalze und variierten die Menge der zugegebenen Substanz. Dabei ergab sich, daß der Zerfall umso schneller verläuft, jemehr Katalysator zugegeben wurde. Außerdem beobachteten sie eine verschieden schnelle Oxydationsbeschleunigung durch die verschiedenenen Säureionen. Die untersuchten Säuren sind folgende: Oxalsäure, Schwefelsäure, Essigsäure, Buttersäure und Benzoesäure. Die Oxalsäure wirkt dabei am

1. Vgl. Literaturzusammenstellung Beilstein, IV. Aufl., II. Band 507 (1920).
2. Rec. III. (1884) 365.
3. C. 1893, I. 11.
4. Vgl. Anm. 3.
5. Journ. Chem. Soc 65 (1894) 451.
6. Lieb. Ann. 298 (1896) 297. Anm.
7. Z. Phys. Ch. 31. (1899) 1491.

stärksten. In diesem Zusammenhang ließen sich noch zwei Beobachtungen von W. Zaleski und A. Reinhard,[8] M. Gompel, A. Meyer und R. Wurmser[9] anführen. Die Verfasser beobachteten die Oxydation verdünnter Oxalsäurelösungen an Blutkohle. Die katalytische Wirkung soll vom P_h der Lösung abhängig sein.

Bei dieser Oxydation im Licht sollen, wie schon H. de Vries[10] festgestellt hat, nur die blauen Strahlen des Sonnenlichts wirksam sein. Neuerdings wurde auch die Zersetzung wässriger Oxalatlösungen bei Abwesenheit von Sauerstoff unter Einwirkung des ultravioletten Lichts untersucht. Ausgehend von Beobachtungen Berthelots stellten A. I. Allmand und L. Reeve[11] fest, daß der Zerfall der Oxalsäure, der in diesem Fall keine Oxydation ist, unter Bildung von Ameisensäure und Kohlensäure einerseits und Wasserstoff und Kohlensäure andererseits verläuft.

Zum Schlusse sei besonders darauf verwiesen, daß der Zerfall der Oxalsäure durch Sonnenlicht und Luftsauerstoff nur bei der freien Säure beobachtet wurde. Lediglich bei Kaliumoxalatlösungen glaubt H. de Vries[12] eine Oxydation der durch Hydrolyse abgespaltenen Oxalsäure nachweisen zu können, da diese Lösungen nach einiger Zeit alkalisch reagieren.

Zersetzung der Oxalsäure und der Oxalate durch Mikroorganismen.

Während, wie oben gezeigt wurde, die Oxydation der Oxalsäure durch den Luftsauerstoff von zahlreichen Forschern festgelegt wurde, sind die Angaben über die Zersetzung durch Mikroorganismen weniger eindeutig. Nach C. Neubauer[13] geht die Zersetzung von 1/10. Oxalsäure unter Pilzvegetation vonstatten. Sie kann aber durch Sterilisation in verschlossenen Flaschen bei 60—70° verhindert werden. Allerdings ist bei der von ihm beobachteten Zersetzung nicht mit Sicherheit zu entscheiden, wie weit die Einwirkung des Lichts eine Rolle spielt.

Nach einer anonymen Mitteilung[14] ist es nicht richtig, daß eine 1/100-n. Oxalsäure ihren Titer nach 10 Wochen nicht ändert, wenn man nach der Vorschrift E. Frickes[15] 1 g Borsäure/Liter hinzusetzt. Der anonyme Verfasser behauptet, daß eine mit Borsäure versetzte Lösung weitgehender zersetzt wird als eine entsprechende Lösung ohne Borsäure. In der mit Borsäure versetzten

8. Bioch. Ztschr. 33. (1911) 449.
9. C. r. 178. (1924) 1025.
10. loc. cit.
11. Journ Chem. Soc. 1926. 2834.
12. loc. cit.
13. Z. Analyt, Ch. 9. (1870) 392.
14. Ch. Z. Repertorium 21. (1897) 308.
15. Ch. Z. 21. (1897) 243.

Lösung war die Anwesenheit von Schimmelpilzen festzustellen, während in der Lösung ohne Borsäure keine beobachtet werden konnten.

Auch W. P. Jorissen[16] kommt zu der Ueberzeugung, daß Oxalsäurelösungen, die weniger als 2—3% Oxalsäure enthalten, im Dunkeln durch Schimmelpilze zerstört werden.

Im selben Sinne entscheidet sich A. Junk.[17] Er bemerkte, daß 1/100-n. Oxalsäurelösungen durch Schimmelpilze oft sehr schnell zersetzt wurden.

Die entgegengesetzte Meinung vertritt A. Richardson.[18] Er verglich die Haltbarkeit von sterilisierten und nicht sterilisierten Oxalsäurelösungen, die er im Dunkeln aufbewahrte. Richardson fand, daß keine der beiden Lösungen ihren Titer änderte, obgleich in der nicht sterilisierten Oxalsäure-Lösung durch Aussaat auf Fleischbrühe nach 2 Tagen Mikroorganismen festgestellt werden konnten. Seine Angaben über die Unveränderlichkeit von Normallösungen stimmen mit denen von Jorissen überein.

Endlich bleibt noch ein Versuch von C. Wehmer[19] zu erwähnen, der die Zersetzung der Oxalsäure bei Gegenwart von Nährlösung untersuchte. Er beobachtete, daß Schimmelpilze (Aspargillus niger und Penicillium glaucum) Oxalsäure in wässriger Lösung zersetzen. Der mehr oder weniger schnelle Verlauf der Zersetzung hängt von der Temperatur und der Zusammensetzung der Nährlösung ab. Wesentlich ist dabei, daß die Konzentration der Oxalsäure 1% nicht übersteigt.

Von W. A. Béchamp, A. Schmöger und C. Coolhaas wurden diese Untersuchungen auch auf die Salze der Oxalsäure ausgedehnt. Béchamp[20] fand, daß Calciumoxalat in Gegenwart von Nährlösung zu Calciumformiat, -carbonat und Kohlensäure verarbeitet wird. Die Urheber dieses Zerfalls sind Bakterien.

A. Schmöger[21] teilt dann mit, daß Calciumoxalat, das mit Knop'scher Nährlösung zu einem Brei angerührt wurde, durch Bakterien zu Calicumkarbonat vergoren wurde. Durch einen Sterilisationsversuch stellt er fest, daß der Zerfall durch Mikroorganismen herbeigeführt wird, und es gelingt ihm aus dem Gemisch Bakterien zu isolieren.

Die Arbeit von C. Coolhaas[22] wurde erst in neuerer Zeit

16. C. 1898. II. 1085.
17. Ch. Z. 43. (1919) 162.
18. loc. cit.
19. Ber. des Botan. Gesellschaft. 9. (1891) 218.
20. C. r. 70. (1870). 999.
21. B. 12. (1879) 753.
22. Ber. ges. Physiol. 40. 440 Referat.

ausgeführt. Der Verfasser füllte mehrere Literkolben mit Leitungswasser und je 10 g Calciumoxalat, Saccharose und Glykose. Er impfte mit 10 ccm Grabenwasser und stellt schon am nächsten Tage in den Kolben, die bei 60—70° im Brutschrank standen, eine kräftige Gärung fest. In den Zerfallsprodukten konnte er Methan und Kohlensäure nachweisen. Die isolierten Bakterien waren sporenbildende Stäbchen verschiedener Länge. Unter einem ganz andern Gesichtspunkt sind die folgenden Arbeiten angestellt. In diesen interessierte es die Forscher, ob Bakterien von Oxalsäure als einziger Kohlenstoffquelle leben könnten.

Pathogene Bakterien wurden von H. Braun und C. E. Cahn-Bronner[23] untersucht. Sie fanden, daß nur der Para-Typhusbazillus auf einem so angesetzten Nährboden gut gedeihen konnte. Gar nicht wuchsen der eigentliche Typhus- und der Shiga-Kruse Bazillus. Bei dem Bakterium coli konnte ein spärliches Wachstum beobachtet werden.

Eine ähnliche Beobachtung machten H. Braun, A. Stamatelakis und S. Kondo[24] am Timothee-Bazillus. Auch er konnte in einer 0,5% Natriumoxalatlösung kaum gedeihen.

Ganz anders verhält sich der Bazillus extorquens, der von K. Bassalik[25] gefunden wurde. In der genannten Arbeit, die auch eine ausführliche Literaturzusammenstellung der einschlägigen Untersuchungen bringt, prüfte der Verfasser 90 verschiedene Pilz- und Bakterienarten auf ihre Fähigkeit, Kalium- oder Ammoniumoxalat als einzige Kohlenstoffquelle zu verarbeiten. Zunächst ergaben die Versuche, daß von allen untersuchten Mikroorganismen nur 3 imstande waren, Oxalsäure in geringem Maße umzusetzen. Endlich fand dann K. Bassalik den oben erwähnten Bazillus extorquens, der in der Garten- und Walderde vorkommt, in den Exkrementen des Regenwurms. Dieses Bakterium ist ausgezeichnet befähigt, den Kohlenstoff der Oxalsäure in einer Nährlösung zu verarbeiten, die, es sei noch einmal bemerkt, das Kalium- oder Ammoniumoxalat als einzige Kohlenstoffquelle enthält. Weiterhin untersuchte der Verfasser das Verhalten des Bazillus extorquens gegenüber den schwerlöslichen Oxalaten des Bariums, Strontiums und Magnesiums. Z. B. wird das Calciumoxalat in Calciumcorbanat umgewandelt und zwar im besten Falle nach 138 Tagen zu 94,47%. Außer Kohlensäure konnten keine anderen Nebenprodukte nachgewiesen werden. Wie die Kohlenstoffbilanz zeigt, werden von dem verarbeiteten Kohlenstoff etwa $^5/_6$ veratmet, während $^1/_6$ zum Aufbau der Leibessubstanz

23. Bioch. Ztschr. 131. (1922) 243.
24. Bioch. Ztschr. 145. (1924) 389.
25. Jahrb. f. wissensch. Botan. 53. (1923) 235.

der Bakterien Verwendung findet. Der verbrauchte Sauerstoff entspricht der nach der Formel: $C_2O_4H_2 + O = 2CO_2 + H_2O$ berechneten Menge fast quantitativ. (Verbraucht 0,1715 g O_2. Berechnet: 0,1770 g O_2). Das Wachstum des Bazillus extorquens erfolgt bei einer Konzentration, die 2% an Kalium- oder Ammonoxalat übersteigt, nicht mehr. Am günstigsten ist eine Konzentration von 0,1—0,3% Oxalat.

Schließlich gelingt es dem Verfasser nachzuweisen, daß die oxydative Spaltung der Oxalsäure durch ein vom Bazillus extorquens ausgeschiedenes Enzym, eine Oxydase bewirkt wird. In diesen enzymatischen Prozeß greift dann der Aufbau der Leibessubstanz des Bakteriums ein.

In diesem Zusammenhang möchte ich eine Arbeit von F. Boas[26] erwähnen, der durch die Jodreaktion nachweisen konnte, daß der Aspergillus niger aus Oxalsäure wasserlösliche Stärke bildet.

Bildung von Oxalsäure durch Mikroorganismen aus organischer Substanz.

Neben dieser im Vorgehenden besprochenen Zersetzung der Oxalsäure ist eine Anzahl von Fällen bekannt, bei denen der Nachweis der Bildung durch Mikroorganismen erbracht wird. (vgl. W. Kruse, Allgemeine Mikrobiologie. Leipzig 1910, S. 388). Ich führe noch einige neuere Beispiele an.

W. Butkewitsch[27] fand, daß die Pilze Citromyces und Aspergillus niger aus Citronen-, Wein-, China- und Bernsteinsäure in Form ihrer Natriumsalze Oxalsäure bilden. Nach demselben Verfasser bildet sich Oxalsäure aus Zucker. (Vgl. C. Wehmer, Berichte der Botanischen Gesellschaft 9, Seite 224.).

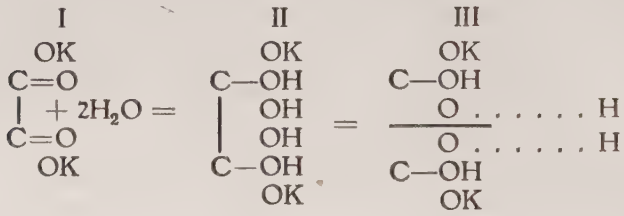
Enzymatische Spaltung der Oxalsäure.

Wie ich oben schon anführte, ist die Oxydation durch den Bazillus extorquens ein enzymatischer Vorgang. Eine ebensolche enzymatische Spaltung wird nach W. Zaleski und A. Reinhard[28] durch ein Enzym bewirkt, das im Weizenmehl vorhanden ist. Auch in den verschiedensten Pflanzenteilen von Rumex und

26. Bioch. Zeitschr. 81. (1927). 80.
27. Bioch. Zeitschr. 129. (1922) 465.
28. loc. cit.

Helianthus wurde von M. Staehelin[29] ein Enzym gefunden, das er als Oxydase, wahrscheinlich carboxylaseartiger Struktur bezeichnet. Dasselbe Enzym fand A. Bau[30] in frischem Fäces. Alle erwähnten Enzyme führen Oxalsäure bei Gegenwart von Luftsauerstoff in Kohlensäure über.

Interessant ist schließlich die Beobachtung von F. Thunberg,[31] daß Methylenblau in Gegenwart von Samenpulver (Prunus communis, Malva crispa) und Kaliumoxalat im Vakuum, also bei Abwesenheit von Sauerstoff, entfärbt wird. Er erklärt dies durch Anwesenheit einer Oxalicohydrogenase, die 2 Wasserstoffatome eines hypothetischen Kaliumorthooxalats aktiviert. Es entsteht dann neben dem Reduktionsprodukt des Methylenblaus unter Sprengung der C-C Bindung Kaliumbikarbonat.



Oxydation durch anorganische Katalysatoren im Dunkeln.

Ich hatte auf Seite 33 angeführt, daß die Oxydation der Oxalsäure im Licht durch eine Reihe von Katalysatoren außerordentlich beschleunigt werden kann. Besonders eigenartig ist jedoch der Befund von O. Sulc,[32] daß Silberschwamm und Palladiumpulver auch im Dunkeln die oxydative Spaltung der Oxalsäure ermöglichen. Vielleicht ist der Vorgang durch eine Aktivierung der Oxalsäure zu erklären, wie sie neuerdings F. Oberhauser und I. Schormüller[33] gefunden haben. Dabei mag auch die Oberflächenenergie des Katalysators eine Rolle spielen.

29. Bioch. Zeitschr. 96. (1919) 1.
30. C. 1920, IV. 162.
31. C. (1928), III. 32.
32. Z. phys. Ch. 28. (1899) 719.
33. Lieb. Ann. 470 (1929) 111.

Eigene Versuchsergebnisse über die Zersetzung von Oxalaten durch Bakterien.

Die vorangehende Zusammenstellung gibt ein Bild über die Oxydation oder Zersetzung der Oxalsäure und ihrer Salze unter Mitwirkung der verschiedensten Faktoren. Für den Chemiker ist dabei vor allem die Frage von praktischer Bedeutung, wieweit wässrige Lösungen von Oxalsäure, wie sie in der Maßanalyse Verwendung finden, eine Veränderung erfahren können. Es kommen dabei nur 2 Fälle in Frage: eine Oxydation der freien Oxalsäure im Licht und eine Oxydation der Oxalsäure oder ihrer Salze durch Bakterien. Während die Zersetzung der Oxalsäure durch Schimmelpilze, auch ohne Nährlösung, schon lange als fast vollkommen gesichert gelten kann, finden sich in der Literatur keine Angaben übed die bakterielle Zersetzung von verdünnten Alkalioxalatlösungen oder schwer löslichen Oxalaten in reinem destilliertem Wasser, also in Abwesenheit von Nährlösung. Bei den oben ausführlich beschriebenen Versuchen mit dem Bazillus extorquens waren stets Nährstoffe in Form von gebundenem Stickstoff, Phosphor, Magnesium und Eisen anwesend.

R. Scholder machte nun die Beobachtung, daß 1/100-n. Natriumoxalatlösungen, die in braunen Flaschen aufbewahrt wurden, in einigen Wochen, oft schon im Verlauf von wenigen Tagen, ihre Titer stark änderten. Noch mehr überraschte die Beobachtung von R. Scholder und E. Gadenne, daß in destilliertem Wasser aufgeschwemmtes Bariumoxalat nach mehreren Monaten bei der Behandlung mit Salzsäure beträchtliche Mengen von Kohlensäure entwickelte.

Bei einer genaueren Durchsicht der Literatur ergab sich, daß auch E. S. Hopkins[34] die Beobachtung gemacht hatte, daß 1/100-n. Natriumoxalatlösungen ihren Titer stark ändern. Er findet, daß sich die Lösung hält, wenn man 100 ccm 25% Schwefelsäure pro Liter Lösung hinzusetzt.

Da er keine Erklärung für die Titerübernahme gibt und die Beobachtung am Bariumoxalat vollkommen neu ist, habe ich versucht, die Ursachen und den Verlauf dieser Erscheinung aufzuklären.

Zersetzung von Alkalioxalatlösungen.

Wie ich oben schon anführte, wurden die ersten Beobachtungen über den Zerfall von 1/100-n. Natriumoxalatlösungen an Lösungen gemacht, die in braunen Flaschen aufbewahrt wurden. Da in

34. C. 1923. II, 1202.

der Literatur keine Angaben über die Zersetzung von Oxalaten durch Bakterien ohne Nährlösung zu finden waren, und der Zerfall der Oxalsäurelösungen durch Schimmelpilze doch immer noch etwas umstritten zu sein scheint, hielt ich es für wahrscheinlich, daß der Zerfall auf chemisch katalytischem Wege zustande kam, vermutlich durch die in den braunen Flaschen vorhandenen Schwermetalloxyde.

Um ein Bild über den Verlauf des Zerfalls zu geben, führe ich zunächst einige Versuchsreihen mit 1/100-n. Natriumoxalatlösungen an, die in braunen Flaschen im Dunkeln aufbewahrt wurden. In der folgenden Tabelle I ist jeweils der Verbrauch an 1/100-n. $KMnO_4$ nach einer bestimmten Zeit für 25 ccm Lösung angegeben.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich gleich etwas über die Genauigkeit der Titrationen mit 1/100-n. $KMnO_4$ sagen. Da bei diesen Bestimmungen der Oxydationswert der zugesetzten Schwefelsäure und des verwendeten destillierten Wassers eine Rolle spielt und zwischen den Bestimmungen meistens ein Zeitraum von mehreren Wochen liegt, kann man eine größere Genauigkeit als 1% schwerlich verlangen. Die Fehler, die durch die Verwendung verschiedener Meßgeräte in die Bestimmungen kommen konnten, wurden durch die Verwendung geeichter Meßgeräte vermieden.

Tabelle I.

Tage	Versuch 1	Versuch 2	Tage	Versuch 3	Versuch 4	Versuch 5
0	26,35	25,64	0	25,00	25,00	25,00
1	—	25,30	24	24,91	25,00	—
2	—	25,00	67	21,76	12,48	23,95
3	25,32	—	92	18,00	2,40	21,30
5	16,10	—				
6	14,00	—				
7	10,56	23,20				
8	10,30	22,45				
9	8,41	—				
10	6,50	—				
11	5,50	—				
12	3,50	—				

Es ist ersichtlich, daß der Verlauf der Titerabnahme außerordentlichen Schwankungen unterworfen ist.

Um die Frage einer Katalyse durch Schwermetalloxyde näher zu prüfen, wurden zwei Versuche, in einer blauen Flasche aus Kobaltglas (Versuch 7) und in einer grünen, (Versuch 8) stark eisenhaltigen, im Dunkeln angesetzt. Zwei weitere Versuche, die im diffusen Tageslicht aufbewahrt wurden, standen in einer weißen (Versuch 10) und in einer paraffinierten (Versuch 9) Flasche. Wie Tabelle II zeigt, haben sämtliche Versuche mehr oder weniger abgenommen, vor allem auch die in der paraffinierten Flasche, in der sämtliche Glaseinflüsse ausgeschlossen waren. Es ist also unwahrscheinlich, daß eine Schwermetallkatalyse vorliegt, das geht auch aus dem nächsten Versuch (6) hervor. 100 ccm Natriumoxalatlösung wurden mit Glaspulver von Flasche II $1^1/_2$ Stunden am Rückflußkühler gekocht.

Versuch 6. Titer vor dem Kochen. 25,06 ccm 1/100-n $KMnO_4$
Titer nach dem Kochen: 25,06 ccm 1/100-n. $KMnO_4$

Tabelle II.

Tage	Versuch 7	Versuch 8	Versuch 9	Versuch 10
0	25,50	25,50	25,50	26,02
2	—	—	25,46	—
3	—	—	—	25,70
4	—	24,92	—	—
5	24,90	—	—	24,78
11	—	—	24,00	23,12
23	—	—	14,30	21,45
29	22,13	23,90	—	—
36	—	—	—	20,42

Die bisher angestellten Versuche zeigen gleichzeitig, daß der Zerfall im Dunkeln mindestens ebenso gut wie im diffusen Tageslicht verläuft. Damit ist eine photochemische Zersetzung ausgeschlossen. Da außerdem eine Katalyse durch Schwermetalloxyde nicht mehr wahrscheinlich erschien, blieb als letzte Möglichkeit die Zersetzung der Oxalatlösungen durch Bakterien. Daher wurde Versuch 11 als Vergleichsversuch mit sterilisierter Lösung im Dunkeln angesetzt.

Analysenmethode:

25 ccm Lösung wurden abpipettiert und mit 10 ccm 15% Schwefelsäure versetzt. Dann wurde bei 30^0 unter Zusatz von etwas

Mangansulfat als Katalysator titriert. Diese Methode gilt für alle 1/100-n. Lösungen.

Sterilisationsvorschrift.

1 Liter 1/100-n. Natriumoxalatlösung wurde in einem Kolben von $1^1/_2$ Liter Inhalt aufbewahrt, der eine Vorrichtung trägt, wie sie nebenstehende Figur zeigt. Diese Vorrichtung besteht aus einem Einleitungsrohr mit einer kleinen Kugel. Außerdem führt ein zweites Rohr, das ebenfalls eine kleine Kugel trägt bis auf den Boden des Erlenmeyerkolbens. Dieses Rohr ist außerdem rechtwinklig umgebogen und trägt an diesem Ende eine Kappe aus Glas, die unten mit Watte verschlossen werden kann. Die Kugel des kurzen Rohres wird ebenfalls mit Watte vollgestopft. Auf diese Weise ist es jederzeit möglich aus der sterilisierten Flüssigkeit Proben für die Analyse steril zu entnehmen.

Die Lösung wurde einmal im Dampftopf 2 Stunden lang sterilisiert, da ein Kulturversuch in Fleischbrühe ergeben hatte, daß nach dieser Zeit alle Mikroorganismen abgetötet waren.

Die sterilisierte Lösung (Versuch 11) zeigte einen Anfangstiter von 25,70 ccm 1/100-n. $KMnO_4$. Nach 30 Tagen war der Titer auf 25,45 ccm zurückgegangen, nach 60 Tagen betrug er 25,50 ccm. Die Lösung hatte also ihren Titer innerhalb der Versuchsfehler nicht geändert.

Ebenso verhielt sich eine sterile Lösung, die in einer braunen Flasche 6 Monate lang im direkten Sonnenlicht gestanden hatte. Sie zeigt ebenfalls nur eine ganz minimale Abnahme von 1 Prozent.

Anders verhielt sich eine Lösung (Versuch 13), die in einem farblosen Erlenmeyer dieselbe Zeit neben der braunen Flasche gestanden hatte. Sie zeigte eine Abnahme des Titers um 8%. Ich möchte dies dadurch erklären, daß in diesem Fall doch eine Oxydation im Licht der durch Hydrolyse vorgebildeten Oxalsäure stattgefunden hat. So legt ja auch H. de Vries (siehe Seite 34) seine Beobachtung aus, daß Kaliumoxalatlösungen, die im Licht gestanden haben, nach längerer Zeit alkalisch reagieren.

Durch die Nichtabnahme der sterilisierten Lösungen wird also eindeutig bewiesen, daß der Zerfall des Oxalsäureions in nicht sterilisierten Lösungen, im diffusen Licht sowohl wie im Dunkeln und unabhängig vom verwendeten Glas, lediglich der Wirkung von Mikroorganismen zuzuschreiben ist. Die zerfallenen Lösungen zeigen auch am Boden geringe Trübungen.

Bakteriologisches.

Es wurde daher mit gütiger Unterstützung von Herrn Geheimrat Heim, Vorstand des Hygienischen Instituts, versucht, die Frage nach der bakteriologischen Seite zu klären. Zu diesem Zweck wurde zunächst der Bodensatz einer teilweise zerfallenen Natriumoxalatlösung auf Leberbrühe übertragen. Nach einem Tage war die Brühe, die bei 37° im Brutschrank gestanden hatte, stark getrübt. Unter dem Mikroskop zeigten sich stäbchenförmige Bakterien.

In einem andern Versuch wurden je 1 ccm vom Bodensatz einer weitgehend zerfallenen Lösung auf Leberbrühe und auf Agar übertragen. Nach 24 stündigem Aufenthalt im Brutschrank zeigte sich in der Brühe wieder eine stark diffuse Trübung, während auf der Agarplatte lediglich eine geringe Menge von Sarcinen gewachsen waren, die nicht weiter untersucht wurden. Ein Tropfen der Leberbrühe wurde auf Agar geimpft, auf dem sich am andern Tage ein üppiges Wachstum zeigte. Die Bakterien wuchsen in fedrigen, leichten Kolonien. Ein gefärbtes Präparat zeigte grampositive, ziemlich lange Stäbchen, die wahrscheinlich Sporenbildner sind.

Von der Agarplatte wurde eine 2 mm Oese in Fleischbrühe übertragen. Von dieser Brühe wurden sofort 2 Verdünnungen in Gelatine angelegt. Die erste mit 2 Tropfen Fleischbrühe, die zweite mit 4 Tropfen der verflüssigten Gelatine. Nach 30 Stunden war die Fleischbrühe kräftig getrübt und die erste Gelatinplatte war fast vollkommen verflüssigt. Auf der zweiten Gelatineverdünnung war ebenfalls eine Kolonie gewachsen, die auf die Gelatine auch verflüssigend wirkte.

Von dieser Kolonie wurde etwas auf Schräg-Agar abgeimpft und als Reinkultur behandelt.

Nun war festzustellen, ob die auf diesem Wege gewonnene Kultur in Natriumoxalatlösung wachsen konnte, vor allem, ob sie imstande war, das Natriumoxalat zu zerstören. Tatsächlich zeigten mehrere sterile 1/10-n. und 1/100-n. Natriumoxalatlösungen, die mit Reinkultur geimpft waren, am andern Tage, nach 24 stündigem Stehen im Brutschrank, eine mehr oder weniger kräftige Trübung. Dagegen überraschte der zweite Versuch. 1 Liter 1/100-n. Natriumoxalatlösung wurde mit einer jungen frischen Reinkultur aus Fleischbrühe beimpft und 24 Stunden in den Brutschrank gestellt. Sogar nach 3 Monaten hatte der Titer dieser Lösung nicht abgenommen. Anders verhielten sich in mehreren Parallelversuchen verschiedene 1/100-n. Natriumoxalatlösungen, die mit 2—3 ccm einer zerfallenen Lösung mit einer sterilen Pipette steril beimpft waren. Diese so geimpften Lösungen, die also nur die Keime einer zerfallenen Lösung

enthalten konnten, zeigten eine Titerabnahme, wie es nach den früheren Versuchen auch zu erwarten war.

Aus der Gegenüberstellung dieser Ergebnisse muß ich also den Schluß ziehen, daß die Reinkultur nicht die Bakterien enthält, die den Oxalatzerfall bedingen. Weitere Untersuchungen nach der bakteriologischen Seite wurden nicht durchgeführt, da sie im Rahmen der Arbeit zu weit geführt hätten.

Wie schon erwähnt, wurden die ausgezeichneten Untersuchungen von K. Bassalik über den Bazillus extorquens ohne Ausnahme bei Gegenwart anorganischer Nährsalze durchgeführt, während als einzige Kohlenstoffquelle die oxalsauren Salze des Kaliums und Ammoniums dienten. Vom Standpunkt des Chemikers interessiert aber am meisten der Zerfall der Oxalate in reinem destilliertem Wasser, ohne daß irgend ein Zusatz erfolgt. Daher habe ich auf jede Verwendung von Nährsalzen verzichtet.

Nachdem also feststand, daß der Zerfall der 1/100-n. Natriumoxalatlösungen durch Bakterien bedingt war, wurden die in den nachfolgenden Tabellen III und IV beschriebenen Versuche angestellt, um das vorliegende Untersuchungsergebnis abzurunden.

Ich ging dabei so vor: Alle Lösungen wurden in dem auf Seite 42 gezeichneten Kolben sterilisiert. Es wurden von jeder Substanz je 2 Kolben angesetzt, von denen nur einer mit 3 ccm einer fast ganz zerfallenen Lösung geimpft wurde.

Impflösung:

Anfangswert:		25 ccm	Lösung	=	25	ccm	$^1/_{100}$-n.	$KMnO_4$.
Nach	12 Tagen:	„	„	=	23,98	ccm	„	„
„	27 „	„	„	=	16,90	ccm	„	„
„	126 „	„	„	=	1,72	ccm	„	„

Tabelle III.

	Versuchs-nummer	Tage: 0	30	61
$^1/_{10}$-n. NaC_2O_4 nicht geimpft	14	25,00	25,05	25,10
$^1/_{10}$-n. NaC_2O_4 geimpft	15	25,00	24,20	23,82
$^1/_{50}$-n. NaC_2O_4 nicht geimpft	16	25,30	25,19	25,27
$^1/_{50}$-n. NaC_2O_4 geimpft	17	25,30	24,13	23,56
$^1/_{100}$-n. NaC_2O_4 nicht geimpft	11	25,70	25,45	25,50

	Versuchs-nummer	Tage: 0	30	61
$^1/_{100}$-n. NaC_2O_4 geimpft	18	27,80	22,56	21,40
$^1/_{100}$-n. NaC_2O_4 geimpft	19	27,80	21,67	19,60
$^1/_{100}$-n. NaC_2O_4 geimpft + Alkali	20	25,34	25,00	25,07
$^1/_{100}$-n. NaC_2O_4 geimpft + $HgCl_2$	21	25,50	23,35	25,40
$^1/_{10}$-n. $C_2O_4H_2$ nicht geimpft	22	25,32	25,20	25,35
$^1/_{10}$-n. $C_2O_4H_2$ geimpft	23	25,22	25,15	25,20
$^1/_{100}$-n. $C_2O_4H_2$ nicht geimpft	24	25,40	25,35	25,39
$^1/_{100}$-n. $C_2O_4H_2$ geimpft	25	25,40	25,35	25,39

Alle Werte beziehen sich auf 25 ccm Lösung und sind mit $KMnO_4$ der entsprechenden Normalität titriert. Die Schwankungen in den Anfangswerten am nullten Tag erklären sich durch das Verdampfen von etwas Wasser während der Sterilisation.

Die Tabelle zeigt, daß auch 1/10-n. und 1/50-n. Natriumoxalatlösungen durch die Bakterien zersetzt werden, wenn die Abnahme auch prozentual geringer ist als in den 1/100-n. Lösungen. Die sterilisierten nicht geimpften Lösungen zeigen keine Abnahme des Titers. Ferner zeigt die Tabelle, daß Versuch 20, der außer dem Natriumoxalat noch 1/100 Aequivalent Natriumhydroxyd enthält, nur eine ganz geringe Abnahme ergibt. Lösung 25, die 0,01 g $HgCl_2$ pro Liter enthält, zeigt überhaupt keine Abnahme innerhalb der Versuchsfehler. Sehr bemerkenswert sind vor allem die Ergebnisse mit 1/10-n. und 1/100-n. Oxalsäure (Versuch 22—25). Weder die geimpften noch die nicht geimpften Lösungen haben ihren Titer geändert. Das ist umso interessanter, als in der Einleitung gezeigt werden konnte, daß es Mikroorganismen gibt, die wässrige Oxalsäurelösungen zersetzen.

Wie nun weiter zu erwarten ist, konnte ich beobachten, daß 1/100-n. Ammonium- und Kaliumoxalat ebenfalls ihren Titer durch bakterielle Zersetzung ändern. Innerhalb 5 Monaten sank der Titer gegen $KMnO_4$, für 25 ccm Lösung von 25,76 ccm auf 17,87 ccm bei dem Kaliumsalz und von 25,05 ccm auf 20,75 ccm bei dem entsprechenden Ammoniumsalz.

Zusammenfassend stelle ich fest, daß der Zerfall hochverdünnter Alkalioxalatlösungen durch Bakterien bewirkt wird.

Damit erklärt sich auch die Verschiedenheit der Versuchsergebnisse der Tabelle I bei sonst chemisch analogen Versuchsbedingungen.

Reaktionsverlauf.

Es blieb nun noch übrig, den Reaktionsverlauf zu klären und die dabei entstehenden Produkte quantitativ zu erfassen. Zu diesem Zweck wurde zuerst geprüft, ob nach der Gleichung

$$C_2O_4H_2 + H_2O = H_2CO_3 + HCOOH$$

Ameisensäure entsteht. Es würde sich in diesem Falle um eine Anlagerung von Wasser und um eine Aufspaltung der C—C Bindung handeln. 2 Liter der zerfallenen Kaliumoxalatlösung (siehe Seite 45) wurden im Vakuum bei 30 Grad zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde mit 50% Phosphorsäure übergossen und mit Wasserdampf die etwa vorhandene Ameisensäure in 1/5-n. Kaliumcarbonat überdestilliert. Das Destillat wurde von neuem im Vakuum konzentriert und im Meßkolben auf 100 ccm aufgefüllt. 20 ccm dieser Lösunng wurden mit $HgCl_2$ Lösung im Ueberschuß versetzt und einige Zeit gekocht. Der enstandene Rückstand löst sich vollkommen klar in verdünnter Salzsäure auf. Damit war entschieden, daß bei der Zersetzung keine Ameisensäure entstanden sein konnte. Auf Grund dieses negativen Befundes mußte die Mitwirkung des Luftsauerstoffs in Betracht gezogen werden. Dann konnte der Reaktion folgende Gleichung zugrunde liegen.

$$\text{II. } C_2O_4H_2 + O + H_2O = 2H_2CO_3.$$

In diesem Fall mußte also Bikarbonat entstanden sein. Von einer Lösung, die nach Prüfung mit Permanganat nur noch Spuren von Oxalat enthielt, wurde eine Probe mit Calciumsulfatlösung versetzt, um die Abwesenheit von Natriumkarbonat festzustellen. Vorversuche hatten gezeigt, daß eine Bikarbonatlösung derselben Konzentration mit Calciumsulfatlösung keine Fällung gibt, während mit einer Natriumkarbonatlösung, welche die entsprechende Menge Karbonat enthielt, sofort eine Fällung von Calciumkarbonat eingetreten war.

Die Prüfung der zu untersuchenden Substanz ergab nun, daß erst nach Tagen eine Fällung von Calciumkarbonat eintrat. In der zerfallenen Lösung war demnach kein Natriumkarbonat enthalten.

Weitere Versuche zeigten, daß mehr oder weniger zerfallene Lösungen in der Kälte gegen Phenolphtalein gar nicht oder doch nur ganz schwach alkalisch reagierten. Beim Erhitzen trat dann eine

stark alkalische Reaktion ein. Wurde diese Rotfärbung durch hochverdünnte Salzsäure zum Verschwinden gebracht, so konnte sie durch erneutes Kochen wieder herbeigeführt werden. Man beobachtet also das typische Verhalten einer Bikarbonatlösung bei der Titration mit Phenolphtalein in der Hitze. Eine unzersetzte Natriumoxalatlösung reagiert jedenfalls unter diesen Versuchsbedingungen in der Kälte gar nicht, in der Hitze höchstens ganz schwach alkalisch.

Damit ist der Reaktionsverlauf wenigstens qualitativ sichergestellt. Da bei der Autoxydation der Oxalsäure im Licht stets Wasserstoffperoxyd entsteht, prüfte ich eine zerfallene Lösung mit Titanschwefelsäure. Es trat keine Gelbfärbung ein.

Nunmehr verfolgte ich den Reaktionsverlauf nach der quantitativen Seite.

Vor dem Zerfall verbrauchen

25 ccm $^1/_{100}$-n. $Na_2C_2O_4$ 25,40 ccm $^1/_{100}$-n. $KMnO_4$

Nach dem Zerfall verbrauchen

25 ccm Lösung 18,64 ccm $^1/_{100}$-n. $KMnO_4$ und
6,7 ccm $^1/_{100}$-n. HCl, in der Siedehitze mit Phenolphtalein titriert.

Es ergibt sich also ein Gesamtverbrauch für Oxalat + Bikarbonat von 25,34 ccm 1/100-n. Lösung. Das ist eine Uebereinstimmung mit dem vor der Zersetzung gefundenen Wert bis auf 0,24%.

In einem zweiten Versuch wurden 1 Liter einer zerfallenen Natriumoxalatlösung, von der vor dem Zerfall 20,00 ccm 20,61 ccm 1/100-n. $KMnO_4$ verbrauchten, eingedampft und zu 100 ccm in einem Meßkolben aufgefüllt.

20,00 ccm dieser Lösung verbrauchten 13,99 ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$ und 6,42 ccm $^1/_{10}$-n. HCl.

Das entspricht einem Gesamtverbrauch von 20,41 ccm 1/10 Normallösung. Die Summe aus Bikarbonat und Oxalat stimmt also auch hier, wie übrigens noch in einem dritten Versuch, innerhalb der Fehlergrenze mit dem Ursprungswert überein.

War die Reaktionsgleichung II richtig, so mußte der Zerfall in einer geimpften Flasche ausbleiben, wenn für die Abwesenheit von Sauerstoff gesorgt wurde. Daher wurden drei Versuche mit je 1 Liter geimpften $^1/_{100}$-n. Natriumoxalatlösungen angesetzt. Ich benutzte dazu Erlenmeyerkolben, wie sie in nebenstehender Figur gezeichnet sind. Nach dem Einleiten des Gases wurden beide Glasrohre abgeschmolzen.

Der verwendete Sauerstoff wurde einer Bombe entnommen, der Stickstoff ebenfalls, nur wurde er durch eine Waschflasche mit 50% Kalilauge und dann über glühende Kupferspäne geleitet. Die Kohlensäure wurde einem luftfreien Kipp (siehe: Gattermann-Wieland, die Praxis des organischen Chemikers) entnommen. Nach den gemachten Gasanalysen betrug der Sauerstoffgehalt im Maximum 0,1%. Die Lösungen wurden im Gasstrom zum Sieden erhitzt, 5 Minuten am Rückflußkühler gekocht und dann im Gasstrom abgekühlt. Wie Tabelle IV zeigt, hat nur der Titer der Lösung unter Sauerstoff etwas abgenommen. Allerdings ist die Abnahme lange nicht so stark wie in einer Lösung, die dieselbe Zeit an der Luft gestanden hat. Einer Abnahme von 1,40 ccm (Versuch 26 unter Sauerstoff) steht eine Abnahme von 8,20 ccm in Versuch 19 gegenüber.

Damit ist endgültig sichergestellt, daß die Zersetzung durch Bakterien nach dem Schema: $Na_2C_2O_4 + H_2O + O = 2NaHCO_3$ verläuft.

Tabelle IV.

1/100-n. Natriumoxalatlösungen, geimpft.

	Tage		Versuchsnummer
	0	70	
Unter Sauerstoff	25,00	23,60	(26)
Unter Stickstoff	25,00	25,00	(27)
Unter Kohlendioxyd	25,06	25,10	(28)

Versuche zur Konservierung von $^1/_{100}$n Natriumoxalatlösungen.

Die Nachprüfung der Angaben von Hopkins (vgl. s. 39, daß $^1/_{100}$-n. Natriumoxalatlösung nach Hinzufügen von 100 ccm 25% Schwefelsäure den Titer unbegrenzt hält, ergab, daß nach 7 Monaten eine allerdings sehr geringfügige Abnahme von 25,85 ccm

$^1/_{100}$-n. $KMnO_4$ Verbrauch auf 25,22 ccm eingetreten war. Allerdings muß gesagt werden, daß die Lösung nach einem Monat mit 2 Tropfen Nährlösung geimpft worden war.

Nach Angaben von Bau[35] und Junk[36] ist es möglich, $^1/_{100}$-n. Oxalsäurelösungen, die ja durch Schimmelpilze zersetzt werden, zu konservieren, wenn man die Normallösung mit 2 ccm Quecksilber aufkocht und ab und zu das Quecksilber aufschüttelt.

Ein analoger Versuch mit $^1/_{100}$-n. Natriumoxalatlösung ergab, daß der Titer innerhalb von 4 Monaten von 25,00 ccm auf 23,23 ccm zurückging. Danach scheint in diesem Fall das Quecksilber zur Konservierung ungeeignet. Dagegen fand ich, daß eine $^1/_{100}$-n. Natriumoxalatlösung, die mit 0,05 g $HgCl_2$/Liter versetzt war und in einer braunen Flasche aufbewahrt wurde, ihren Titer innerhalb von 5 Monaten von 25,00 ccm $^1/_{100}$-n. $KMnO_4$ Verbrauch auf 25,05 ccm änderte. Der Titer ist also innerhalb des Versuchsfehlers konstant geblieben.

Zersetzung schwerlöslicher Oxalate.

Ausgehend von der auf Seite 39 angeführten Beobachtung am Bariumoxalat untersuchte ich in zwei Versuchsreihen die schwer löslichen Oxalate von Ba, Sr, Ca, Mn, Zn, Cd, Hg, Pb, Mn, Co, Ni, Cu und Ag in wässriger Aufschlämmung auf ihre Zersetzbarkeit durch Bakterien bzw. auf ihren Carbonatgehalt nach längerer Zeit.

Die Oxalate wurden aus Ammonoxalat und den Sulfaten oder Chloriden der entsprechenden Metalle hergestellt. Das Ammonoxalat wurde nach dem unten beschriebenen Verfahren auf Abwesenheit von Kohlensäure geprüft. Bei der ersten Versuchsreihe wurden je etwa 10 g des lufttrockenen Oxalats in 50 ccm Wasser aufgeschlämmt und in braunen Pulverflaschen, mit Glasstopfen lose verschlossen, aufbewahrt. Die Versuche, die 7 Monate im Dunkeln standen, wurden mit 2 $2^m/_m$ Oesen aus einer Fleischbrühekultur geimpft, die aus einer zerfallenen Natriumoxalatlösung hergestellt worden war. Nach Beendigung wurden die Oxalate abfiltriert und lufttrocken auf ihren Gehalt an Oxalsäure und Kohlensäure analysiert. Es ergibt sich, daß sämtliche Oxalate mit Ausnahme des Silber-, Kupfer- und Quecksilberoxalats Kohlensäure enthalten.

Die zweite Versuchsreihe unterscheidet sich von der ersten grundsätzlich dadurch, daß die Impfung nicht mit einer Fleischbrühekultur erfolgte, sondern mit 3 ccm einer weitgehend zerfallenen Natriumoxalatlösung (vgl. Impflösung auf Seite 44). Ferner wurde

35. loc. cit.
36. loc. cit.

die Reihe doppelt angesetzt, alle Flaschen wurden sterilisiert und nur je 1 Flasche geimpft. Die im Dunkeln aufbewahrten Erlenmeyer wurden mit Watte verschlossen, sodaß eine sterile Durchlüftung möglich war. Sie hatten einen Jnhalt von 250 ccm und enthielten je 10 g Salz in 110 ccm Wasser.

Nach 10 Monaten wurde die Reihe aufgearbeitet. Die sterilisierten, nicht geimpften Proben zeigten schon rein äußerlich keine Veränderung. Es ließ sich in keinem Fall, nicht einmal in Spuren, Kohlensäure nachweisen. Demgegenüber fiel vor allem bei den geimpften Proben die Veränderung der Farbe bei dem Cobalt- und Manganoxalat auf. Das Manganoxalat war braun gefärbt (Anwesenheit höherer Oxyde), das Kobaltoxalat enthielt dagegen rotbräunliche Flocken zwischen dem hellroten Salz. Ferner hatten sich im Gegensatz zur nicht geimpften Reihe sämtliche Oxalate am Glase festgesetzt und ließen sich mit Wasser nicht mehr aufschütteln.

Von den geimpften Proben waren das Quecksilber-, Nickel- und Kupferoxalat völlig frei von Kohlensäure. Der Prozentgehalt der übrigen lufttrockenen Proben ist aus Tabelle V zu entnehmen, die auch über die erste Versuchsreihe Auskunft gibt.

Damit ist sichergestellt, daß auch die schwerlöslichen Oxalate bei Anwesenheit von Bakterien und Luftsauerstoff teilweise zu Karbonaten oxydiert werden. Der Nachweis von Formiat gelang hier ebensowenig wie bei den löslichen Oxalaten.

Tabelle V.

	Versuchsreihe I				Versuchsreihe II	
	Nr.	$^0/_0 CO_2$	Löslichkeit des Oxalats	$CO_3 : C_2O_4$	Nr.	$^0/_0 CO_2$
BaC_2O_4 geimpft	29	0,58 $^0/_0$	Aequivalent/L	1 : 46,98	40	0,16 $^0/_0$
BaC_2O_4 nicht geimpft			$1{,}034 \cdot 10^{-3}$		41	—
SrC_2O_4 geimpft	30	0,43 $^0/_0$	$0{,}672 \cdot 10^{-3}$	1 : 76,17	42	0,39 $^0/_0$
SrC_2O_4 nicht geimpft					43	—
CaC_2O_4 geimpft	32	0,20 $^0/_0$	$0{,}094 \cdot 10^{-3}$	1 : 216,6	44	0,05 $^0/_0$
CaC_2O_4 nicht geimpft					45	—

	Versuchsreihe I				Versuchsreihe II	
	Nr.	$^0/_0 CO_2$	Löslichkeit des Oxalats	$CO_3 : C_2O_4$	Nr.	$^0/_0 CO_2$
ZnC_2O_4 geimpft	33	0,12 %	$0{,}273 \cdot 10^{-3}$	1 : 270,3	46	0,20 %
ZnC_2O_4 nicht geimpft					47	—
CdC_2O_4 geimpft	34	0,28 %	$0{,}499 \cdot 10^{-3}$	1 : 87,94	48	0,05 %
CdC_2O_4 nicht geimpft					49	—
HgC_2O_4 geimpft		—	—	—	50	—
HgC_2O_4 nicht geimpft					51	—
PbC_2O_4 geimpft	35	—	—	—	52	0,48 %
PbC_2O_4 nicht geimpft					53	—
MnC_2O_4 geimpft	36	0,50 %	$3{,}777 \cdot 10^{-3}$	1 : 70,68	54	0,11 %
MnC_2O_4 nicht geimpft					55	—
CoC_2O_4 geimpft	37	0,20 %	$0{,}287 \cdot 10^{-3}$	1 : 168,4	56	0,50 %
CoC_2O_4 nicht geimpft					57	—
NiC_2O_4 geimpft	38	0,04 %	$0{,}0409 \cdot 10^{-3}$	1 : 1154	58	—
NiC_2O_4 nicht geimpft					59	—

Die Löslichkeiten, abgesehen von der des Manganoxalats, die ich selbst bestimmte, wurden einer Arbeit von R. Schol der entnommen. Endlich möchte ich noch das analytisch ermittelte Verhältnis von Mangan : (Oxalsäure + Kohlensäure) in Versuch 36 anführen.

$Mn : CO_3 = 1 : 0{,}02$ und $Mn : C_2O_4 = 1 : 0{,}978$
$Mn : (CO_3 + C_2O_4) = 1 : 0{,}998$.

Wie auf Seite 36 erwähnt wurde, hat der Bazillus extorquens die Fähigkeit, bei Gegenwart von Nährlösung die Oxalate des Bariums, Calciums und Strontiums zu verarbeiten und zwar umso besser, je löslicher das betreffende Oxalat ist. Betrachtet man unter diesem

Gesichtspunkt Tabelle V, so kann man feststellen, daß, abgesehen vom Calcium und Barium, auch hier die Konvergenz zutrifft. Dagegen läßt Reihe II keine Abhängigkeit von der Löslichkeit erkennen. So enthalten gerade die unlöslichsten Oxalate von Blei und Cobalt am meisten Kohlensäure, während das Nickeloxalat, das ungefähr dieselbe Löslichkeit wie das Cobaltoxalat zeigt, in der zweiten Versuchsreihe überhaupt kein Kohlendioxyd enthält. Wenn auch anzunehmen ist, daß die Löslichkeit der Oxalate bei ihrer Verarbeitung durch Bakterien eine Rolle spielt, so wird vermutlich diese Größe durch die verschieden stark schädigende Wirkung der Schwermetalle beeinflußt werden. Jedenfalls läßt sich in vorliegendem Falle keine Gesetzmäßigkeit zwischen Löslichkeit und erzieltem Umsatz feststellen.

Schlußbemerkungen.

Bei der Einwirkung von Bakterien auf Kohlenstoffverbindungen sind drei Fälle zu unterscheiden:

1) Veratmung des Kohlenstoffs zu CO_2,

2) Verwendung des Kohlenstoffs zum Aufbau des Leibessubstanz,

3) Rein enzymatische Einwirkungen, im vorliegenden Fall die einer Oxydase.

Der Fall II müßte an sich bei meinen Versuchen ausscheiden, da die quantitative Bestimmung von

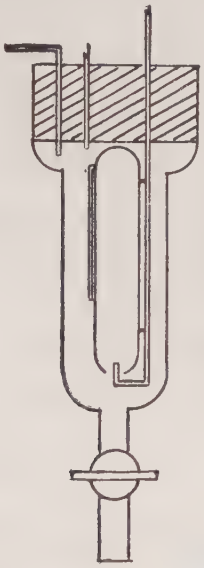
ursprünglich C_2O_4=gef. C_2O_4 + gef. CO_3

für eine weitere Verwendung keinen Kohlenstoff übrig läßt. Indes ist die Menge der Bakterien so gering, daß eine Bestimmung der Trockensubstanz kaum in Frage käme, und demzufolge die etwaige Verwendung von Kohlenstoff aus der Oxalsäure zum Aufbau der Leibessubstanz innerhalb der Versuchsfehler der Titration liegen würde.

Die Entscheidung zwischen Fall I und III zu treffen, ist auf Grund der vorliegenden Versuche nicht möglich und liegt auch außerhalb des Rahmens dieser Arbeit. Jedenfalls lassen die zahlreichen Beobachtungen enzymatischer Spaltung auch in diesem Fall eine Enzymwirkung wahrscheinlich erscheinen.

Ueber die Bakterienart, die den Zerfall bewirkt, lassen sich, wie schon erwähnt, keine genaueren Angaben machen, da es nicht gelang, eine Reinkultur zu züchten, die die Oxydation der Oxalate herbeiführt. (Vgl. S. 44). Es ist jedoch sehr unwahrscheinlich, daß der Bazillus extorquens mit dem hier vorliegenden Bakterium identisch ist, da der Bazillus außerhalb seiner Fundstellen, wie K. Bassalik zeigen konnte, bald abstirbt.

Analytisches. Die Kohlensäurebestimmungen wurden in einer Apparatur durchgeführt, deren wichtigster Teil untenstehend gezeichnet ist. Die Bestimmung beruht auf dem Prinzip, die zu untersuchende Substanz in einem Kolben zu zersetzen und die freiwerdende Kohlensäure im Stickstoffstrom in $^1/_{20}$-n. Baryt überzuführen. Der Stickstoff wird in einem Natronkalkturm von Kohlensäure befreit. Außerdem wird er zur Sicherheit durch 50% ige Kalilauge geleitet. Eine außerdem vorgelegte Waschflasche mit Barytlösung darf nun nicht mehr getrübt werden. Um eine Bestimmung auszuführen, wird in das mit Stickstoff gefüllte Reaktionsgefäß aus der darübergezeichneten Bürette eine bestimmte Menge Lauge eingemessen. Dann wird



die Substanz durch einen Tropftrichter mit 25% Schwefelsäure übergossen und die Lösung zum Sieden erhitzt, um die in der Flüßigkeit gelöste Kohlensäure auszutreiben. Die letzten Reste werden dann aus dem Zersetzungsgefäß unter Durchleiten von Stickstoff in das Reaktionsgefäß übergeführt. Aus dem gezeichneten Hahn wird dann die Lauge in einen mit Stickstoff gefüllten Kolben abgelassen, es wird mehrere Male mit Wasser nachgewaschen und schließlich die überschüssige Lauge mit $^1/_{20}$-n. Oxalsäure (Phenolphtalein als Indikator) zurücktitriert. Alle Operationen müssen natürlich unter peinlichstem Ausschluß von Kohlensäure vor sich gehen. Wie eine Probebestimmung zeigte, war die Methode brauchbar.

Probeanalyse:

Eingewogen: 0,0193 g $CaCO_3$
Gef.: 7,79 ccm $^1/_{20}$-n. $Ba(OH)_2$=0,0195 g $CaCO_3$.

Untersuchung des verwendeten Ammonoxalats.

Einwage: 2,0576. Eingefüllt: 36,81 ccm $^1/_{20}$-n. $Ba(OH)_2$
Zurücktitriert 36,77 ccm $^1/_{20}$-n. $C_2O_4H_2$.
Verbr. 0,04 ccm = 0,002% CO_2

Das Ammonoxalat war also innerhalb des Versuchsfehler kohlensäurefrei.

Versuch 29.

Kohlensäure.

I. Eingewogen: 0,7747 g
Eingefüllt: 26,32 ccm $^1/_{20}$-n. $Ba(OH)_2$
Zurücktitriert: 22,18 ccm $^1/_{20}$-n. $C_2O_4H_2$.
Verbraucht: 4,14 ccm $^1/_{20}$-n. $Ba(OH)_2$=0,58% CO_2

II. Eingewogen: 0,4748 g
Eingefüllt: 25,25 ccm $^1/_{20}$-n. $Ba(OH)_2$
Zurücktitriert: 18,89 ccm $^1/_{20}$-n. $C_2O_4H_2$
Verbraucht: 2,58 ccm Lauge = 0,59% CO_2.

Oxalsäure.

Einwage: 0,3295 g Subst. = 28,20 ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$=37,65% C_2O_4
Einwage: 0,3667 g Subst. = 31,39 ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$=37,66% C_2O_4

Versuch 30.

Kohlensäure.

Einwage: 2,1187 g Subst. = 8,20 ccm $^1/_{20}$-n. $Ba(OH)_2$=0,43% CO_2

Oxalsäure:

Einwage: 0,3406 g Subst. = 34,22 ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$=44,22% C_2O_4

Versuch 31.

Kohlensäure.

Einwage: 2,0863 g Subst. = 3,75 ccm $^1/_{20}$-n. $Ba(OH)_2$=0,20% CO_2

Oxalsäure.

Einwage: 0,2387 g Subst. = 31,66 ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$=58,37% C_2O_4

Versuch 32.

Kohlensäure.

Einwage: 2,0474 g Subst.=2,26 ccm $^1/_{20}$-n. $Ba(OH)_2$=0,12% CO_2

Oxalsäure.

Einwage: 0,3029 g Subst.=30,88 ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$=44,86% C_2O_4

Einwage: 0,2934 g Subst. = 29,78 ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$=44,87% C_2O_4

Versuch 33.

Kohlensäure.

Einwage: 2,8429 g Subst. = 7,19 ccm $^1/_{20}$-n. $Ba(OH)_2$=0,28% CO_2

Oxalsäure.

Einwage: 0,4448 g Subst. = 34,01 ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$ = 33,64% C_2O_4

Einwage: 0,2754 g Subst. = 21,00 ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$=33,55% C_2O_4

Versuch 36.

Kohlensäure.

Einwage: 1,9421 g Subst. = 8,86 ccm $^1/_{20}$-n. $Ba(OH)_2$ = 0,5% CO_2

Oxalsäure.

Einwage: 0,1892 g Subst. = 20,80 ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$ = 48,37% C_2O_4

Einwage: 0,3067 g Subst. = 33,65 ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$ = 48,37% C_2O_4

Mangan.

Einwage: 0,3052 g Subst. = 0,1306 g Mn_3O_4=30,85% Mn.

Einwage: 0,3267 g Subst. = 0,1400 g Mn_3O_4 = 30,90% Mn.

Versuch 37.

Kohlensäure.

Einwage: 2,1211 g Subst. =3,93 ccm $^1/_{20}$-n. $Ba(OH)_2$=0,20% CO_2

Oxalsäure.

Einwage 0,2183 g Subst. = 23,22 ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$ = 46,80% C_2O_4

Versuch 38.

Kohlensäure.

Einwage: 3,3625 g Subst. = 0,83 ccm $^1/_{20}$-n. $Ba(OH)_2$=0,03% CO_2

Oxalsäure.

Einwage: 0,2983 g Subst. = 31,3 ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$ = 46,81% C_2O_4

Bei den folgenden Versuchen wurde nur der Gehalt an CO_2 bestimmt.

Versuch 40.

Einwage: 2,9934 g Subst. = 4,40 ccm $^1/_{20}$-n. $Ba(OH)_2$ = 0,16% CO_2.

Versuch 42.

Einwage: 3,3244 g Subst. = 11,73 ccm $^1/_{20}$-n. $Ba(OH)_2$=0,39% CO_2.

Versuch 44.

Einwage: 2,3432 g Subst. = 1,06 ccm $^1/_{20}$-n. $Ba(OH)_2$ = 0,05% CO_2.

Versuch 46.

Einwage: 3,8463 g Subst. = 6,98 ccm $^1/_{20}$-n. $Ba(OH)_2$=0,20% CO_2.

Versuch 48.

Einwage: 3,3249 g Subst. = 1,43 ccm $^1/_{20}$-n. $Ba(OH)_2$ = 0,05% CO_2.

Versuch 52.

Einwage: 3,7870 g Subst. = 16,37 ccm $^1/_{20}$-n. $Ba(OH)_2$ = 0,48% CO_2.

Versuch 54.

Einwage: 2,9888 g Subst. = 3,00 ccm $^1/_{20}$-n. $Ba(OH)_2$ = 0,15% CO_2.

Versuch 56.

Einwage: 2,7588 g Subst. = 12,86 ccm $^1/_{20}$-n. $Ba(OH)_2$ = 0,50% CO_2.

Versuch 58.

Einwage: 3,0963 g Subst. = 0,02 ccm $^1/_{20}$-n. $Ba(OH)_2$ = 0,00% CO_2.

Zum Schluß sei es mir gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Privatdozent Dr. R. Scholder, für alle Ratschläge und Unterstützungen zu danken, die er mir während meiner Arbeit in so reichem Maße zuteil werden ließ.

Lebenslauf

Ich, Carl Friedrich Linström, wurde am 18. Januar 1905 als Sohn des Kaufmanns Carl Linström und seiner Ehefrau Gertrud, geb. Uerckvitz, zu Bergen auf Rügen geboren. Von 1911 bis 1920 besuchte ich die Realschule in Bergen, von 1920 bis 1923 die Oberrealschule zu Stralsund. Dort bestand ich am 5. Februar 1923 das Abiturium. Im Sommersemester 1923 wurde ich an der Universität Greifswald immatrikuliert. Ich blieb dort bis zum Wintersemester 1924/25. Von dort ging ich bis zum Ende des Sommersemesters 1926 nach Würzburg. In Würzburg bestand ich am 8. Juni 1926 das erste Verbandsexamen. Die restliche Studienzeit verbrachte ich in Erlangen. Am 18. Juli 1927 legte ich das zweite Verbandsexamen ab und begann darauf meine Doktorarbeit, die ich Anfang Sommersemester 1929 beendete.

Ich besitze die preußische Staatsangehörigkeit.